

**Gasphasenkatalyse an Metallnanopartikeln beladenen
Aluminiumoxidmembranen**

Inauguraldissertation
Zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie der Universität-GH-Essen

von

Hans-Peter Kormann

Essen, Juni 2001

Die Anfertigung dieser Arbeit wäre ohne die Hilfe Anderer sicherlich nicht möglich gewesen. Da ich in diesem Rahmen nicht alle, die mir geholfen haben, erwähnen kann, möchte ich hier dennoch die Gelegenheit nutzen, um mich bei einigen Personen zu bedanken.

Herrn Prof. Dr. Günter Schmid danke ich für die Möglichkeit, dieses interessante Thema zu bearbeiten. Außerdem möchte ich mich für die großzügige Bereitstellung aller von mir benötigten Materialien bedanken. Nicht zuletzt bedanke ich mich für den großen Freiraum bei der Anfertigung dieser Arbeit, für neue Ideen und für seine stete Bereitschaft zur Diskussion.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Anorganischen Chemie bedanken, die mich bei meiner Arbeit durch ihre Diskussionsbereitschaft und Anregungen unterstützten. Namentlich erwähnen möchte ich hier Dr. Michael Kröll, Dr. Wolfgang Meyer-Zaika, Christoph Osemann, Dr. Raphael Pugin, Torsten Reuter, Dr. Thomas Sawitowski.

Außerdem bedanke ich mich bei Andrea Bettges, Ursula Giebel und Christoph Osemann für die Bereitstellung von Clustern und Kolloiden.

Dr. Wolfgang Meyer-Zaika danke ich außerdem für die Anfertigung zahlreicher transmissionselektronenmikroskopischer Aufnahmen.

Für die Anfertigung zahlreicher Einzelteile der Katalyseapparatur danke ich Werner Scholz.

Bei Dr. Steffen Franzka bedanke ich mich für die AFM-Untersuchungen der von mir hergestellten Aluminiumoxidmembranen.

Für die elementaranalytischen Untersuchungen danke ich Veronika Hiltenkamp und Kerstin Brauner.

Meiner Familie

Alle experimentellen Arbeiten wurden in der Zeit von Dezember 1997 bis Januar 2001 am Institut für Anorganische Chemie der Universität-GH Essen unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Günter Schmid durchgeführt.

Tag der mündlichen Prüfung: 31.07.2001

Vorsitzender: Prof. Dr. G. Peschel

1. Gutachter: Prof. Dr. G. Schmid

2. Gutachter: Prof. Dr. E. Hasselbrink

1	EINLEITUNG UND MOTIVATION	1
2	ALUMINIUMOXIDMEMBRANEN	5
2.1	Grundlagen zur Bildung von Aluminiumoxidschichten	5
2.2	Charakterisierung der hergestellten Aluminiumoxidmembran	9
3	KATALYTISCHE HYDRIERUNG VON 1,3-BUTADIEN	13
3.1	Grundlagen zur katalytischen Hydrierung von 1,3-Butadien	13
3.2	Katalytische Hydrierung von 1,3-Butadien an Palladiumnanopartikeln in Aluminiumoxidmembranen	17
3.2.1	Charakterisierung der hergestellten Palladium–Aluminiumoxidmembran-Katalysatoren	17
3.2.2	Vergleichende Betrachtung der Katalyseergebnisse von verschiedenen Palladium-Aluminiumoxidmembran-Katalysatoren	29
3.2.3	Einfluss des Gasvolumenstroms auf die Katalyse	34
3.2.4	Einfluss des Eduktverhältnisses auf die Katalyse	37
3.2.5	Einfluss der Partikelgröße auf die Katalyse	40
3.2.6	Bestimmung der Aktivierungsenergie und des Einflusses der Temperatur auf die Hydrierung von 1,3-Butadien an Palladium-Aluminiumoxidmembran-Katalysatoren	43
3.3	Katalytische Hydrierung von 1,3-Butadien an Platinnanopartikeln in Aluminiumoxidmembranen	45
3.3.1	Charakterisierung der hergestellten Platin–Aluminiumoxidmembran-Katalysatoren	45
3.3.2	Vergleichende Betrachtung der Katalyseergebnisse von verschiedenen Platin-Aluminiumoxidmembran-Katalysatoren	52
3.3.3	Bestimmung der Aktivierungsenergie und des Einflusses der Temperatur auf die Hydrierung von 1,3-Butadien an Platin-Aluminiumoxidmembran-Katalysatoren	58
4	KATALYSE MIT MODELL-AUTOABGASEN AN PT-, PD- UND RH-NANOPARTIKELN IN ALUMINIUMOXIDMEMBRANEN	60
4.1	Grundlagen zur Autoabgaskatalyse	60
4.2	Herstellung und Charakterisierung der Abgaskatalysatoren	66
4.3	Ergebnisse der Abgaskatalyse	72
5	OXIDATION VON KOHLENMONOXID AN GOLD-ALUMINIUMOXID-MEMBRAN-KATALYSATOREN	76
5.1	Grundlagen zur katalytischen Oxidation von Kohlenmonoxid	76

5.2	Herstellung und Charakterisierung der Gold-Aluminiumoxidmembran-Katalysatoren	79
5.3	Vergleichende Betrachtung der Katalyseergebnisse	84
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	90
7	ALLGEMEINE VERSUCHSBESCHREIBUNG	95
7.1	Aluminiumoxidmembranen	95
7.1.1	Vorbehandlung der Aluminiumbleche	95
7.1.2	Anodische Oxidation der Aluminiumbleche	95
7.2	Herstellung der Katalysatoren	97
7.2.1	Herstellung von Palladium-Aluminiumoxidmembran-Katalysatoren	97
7.2.1.1	Herstellung eines Pd-Katalysators durch thermische Zersetzung von Tetraamminpalladium(II)nitrat in den Poren einer Aluminiumoxidmembran	97
7.2.1.2	Herstellung eines Pd-Katalysators durch Derivatisierung einer Aluminiumoxidmembran mit PdDDSiMe(OMe) ₂	98
7.2.2	Herstellung von Platin-Aluminiumoxidmembran-Katalysatoren	99
7.2.2.1	Herstellung eines Pt-Katalysators durch Derivatisierung einer Aluminiumoxidmembran mit AAMSi und anschließender Immobilisierung von Platinclustern	99
7.2.2.2	Herstellung eines Pt-Katalysators durch thermische Zersetzung von Tetraamminplatin(II)nitrat in den Poren einer Aluminiumoxidmembran	100
7.2.3	Herstellung von Aluminiumoxidmembran-Katalysatoren, die mit Pt-, Pd- und Rh-Nanopartikeln belegt sind	100
7.2.4	Herstellungen von Gold-Aluminiumoxidmembran-Katalysatoren durch Derivatisierung einer Aluminiumoxidmembran mit AAMSi und anschließender Immobilisierung von Goldclustern oder Goldkolloiden	101
7.3	Synthese eines 2 nm – Platinsols	102
7.4	Synthese eines 17 nm – Goldsols	102
7.5	Durchführung der katalytischen Untersuchungen	102
7.6	GC – Messungen	105
7.7	AFM-Untersuchungen	105
7.8	TEM – Messungen und Probenvorbereitung	105
8	LISTE DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN	107
9	LITERATURVERZEICHNIS	109
10	LISTE DER PUBLIKATIONEN	122

1 Einleitung und Motivation

In den letzten zwei Jahrzehnten haben zahlreiche Forschungsgruppen durch unterschiedliche Methoden versucht, Materialeigenschaften durch zunehmende Miniaturisierung zu verändern, indem sie auf kontrollierte Art und Weise kleine, jedoch in Größe und chemischer Zusammensetzung uniforme Nanopartikel erzeugten [1 – 6].

Die Zahl der Dimensionen eines Materials lässt sich von drei (normaler Festkörper) auf zwei (Quantenmulde), eine (Quantendraht) oder sogar null (Quantenpunkt) reduzieren. Dabei dienen mesopöröse Materialien, wie Zeolithe, Alumosilikate [7 – 9] und Aluminiumoxidmembranen [2, 10 - 13] häufig als Matrix für die Erzeugung ein- und nulldimensionaler Nanopartikel. Die durch anodische Oxidation von Aluminiumoberflächen in polyprotischen Säuren hergestellten Membranen zeichnen sich durch eine hohe thermische Stabilität und hohe Porendichte aus. Dabei kann durch geeignete Wahl der Parameter, bei denen die anodische Oxidation durchgeführt wird, ein Porendurchmesser zwischen zehn und dreihundert Nanometer eingestellt werden. Glatte Oberflächen wie Glas [3, 4, 14] oder Glimmer [15, 16] dienen als Matrix für zweidimensionale Anordnungen von Nanopartikeln.

Die optischen, elektronischen und katalytischen Eigenschaften der Quantenteilchen unterscheiden sich zum Teil drastisch von denen der makrokristallinen Stoffe. Die Bandlücke, welche für makrokristalline Stoffe eine stoffspezifische Größe darstellt, erhöht sich bei Quantenteilchen mit sinkender Teilchengröße um bis zu mehrere Elektronenvolt. In Quantenteilchen ist das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen im Vergleich zum Festkörper sehr hoch. Daher bestimmt neben der Teilchengröße die Beschaffenheit der Oberfläche die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Partikel.

Aufgrund der besonderen Eigenschaften von Nanopartikeln ergeben sich potentielle neuartige Anwendungsmöglichkeiten in der Optik, Elektronik oder Katalyse. So erwartet man einen Evolutionssprung in der Computertechnik

durch den Einsatz geordneter Clusterstrukturen. Dabei fungieren die Cluster als Ein-Elektron-Transistoren [1, 8, 17].

Da heterogen katalysierte Reaktionen nur an der Oberfläche der Katalysatoren stattfinden und Metallnanopartikel sich durch ein hohes Verhältnis von Oberflächenatomen zu Gesamtmetallatomen auszeichnen, sind Metallcluster und –kolloide in der heterogenen Katalyse seit längerem von großer Bedeutung [1, 18 – 22]. Dabei fungieren nicht alle Oberflächenatome als katalytisch aktive Zentren. Aktive Zentren sind hauptsächlich Fehlstellen, sodass die Reaktionen bevorzugt an Kanten und Eckatomen ablaufen. Der Anteil an Flächenatomen nimmt mit abnehmender Teilchengröße ab und der der Kanten und besonders der Eckatome zu [23]. Man erhält eine maximale Konzentration an Kantenatomen bei Teilchen, die einen Anteil an Oberflächenmetallatomen zu Gesamtmetallatomen von dreißig bis sechzig Prozent aufweisen, während die Oberfläche von kleineren Metallteilchen von Eckatomen dominiert wird [24].

In Lösung sind Metallcluster und –kolloide prinzipiell durch zwei Verfahren zugänglich: Durch Dispergieren größerer Partikel und durch Reduktion von Metallverbindungen in Lösung. Um einheitliche Partikelgrößen zu erhalten, ist die Reduktionsmethode die Methode der Wahl. Besonders häufig werden entsprechende Metallverbindungen, z. B. HAuCl_4 , mit *tri*-Natriumcitrat (Citratmethode [25]) reduziert. Durch Variation der Konzentration der entsprechenden Metallverbindung und des Reduktionsmittels in der Reaktionslösung, sowie durch Veränderung der Reaktionstemperatur kann die Teilchengröße variiert werden. Indem man diese Kolloide durch niedermolekulare Komplexbildner gegen Koagulation stabilisiert und die Reaktionslösung bei verminderten Druck abdestilliert, erhält man Kolloide in Pulverform [26, 27].

Weiterhin sind Metallnanopartikel durch chemische Abscheidung [28], elektrochemische Abscheidung [29] und durch thermische Zersetzung [30] geeigneter Metallsalzlösungen in mesoporösen Aluminiumoxidmembranen darstellbar.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die guten katalytischen Eigenschaften von Metallnanopartikeln mit den Vorteilen einer Immobilisierung dieser Partikel in einer Aluminiumoxidmembran-Matrix kombiniert werden. Bei diesen neuartigen Membrankatalysatoren sollen die Katalysatorpartikel fein verteilt auf den Porenwänden liegen, was zu einer hohen Aktivität und guten Standfestigkeit gegen die Katalysatoralterung führen sollte. Weiterhin wird durch die Porenstruktur dieser Membranen ein räumlich enger Kontakt zwischen den Reaktionspartnern und den Katalysatorpartikeln gewährleistet, was sich ebenfalls positiv auf die Aktivität solcher Katalysatoren auswirken sollte. Solche Katalysatoren eignen sich zur heterogenen Gasphasenkatalyse.

Zuerst sollen Methoden erarbeitet werden, mit deren Hilfe man die Porenwände von Aluminiumoxidmembranen mit Nanopartikeln katalytisch aktiver Übergangsmetalle belegen kann. Dazu geeignet scheint das thermische Zersetzen von Metallammoniumnitraten in den Poren von Aluminiumoxidmembranen. Die Größe der so erhaltenen Katalysatorpartikel sollte hierbei über die Temperatur zu steuern sein.

Indem man zuerst die Porenwände einer Aluminiumoxidmembran durch eine Kondensationsreaktion zwischen ihren OH-Gruppen und Alkoxysilylaminen derivatisiert und anschließend bereits existierende Cluster oder Kolloide mittels Vakuum in die Poren einbringt, kann man ebenfalls eine Immobilisierung von Clustern und Kolloiden an den Porenwänden erreichen. Dabei kann die Größe dieser Katalysatorpartikel im Voraus durch die Wahl des betreffenden Clusters oder Kolloids bestimmt werden.

Diese neuartigen Membrankatalysatoren sollten im Anschluss katalytisch untersucht werden. Da die zur Verfügung stehenden Platin- und Palladiumcluster bzw. -kolloide bei Hydrierungen katalytische Aktivität zeigen und die Hydrierung von 1,3-Butadien in den letzten vierzig Jahren schon oft Mittelpunkt mechanistischer Untersuchungen war [24, 31 – 36], bietet sich diese Katalyse zur Untersuchung der Membrankatalysatoren an.

Die erhaltenen Ergebnisse sollen im Anschluss genutzt werden, um bestehende Katalysen, die von größerem Industriellen Interesse sind, zu verbessern. Dazu bieten sich Reaktionen an, bei denen Umweltabgase katalytisch gereinigt werden.

Hier ist insbesondere die katalytische Reinigung von Automobilabgasen zu nennen, da sie weltweit betrieben und immer weiter verbessert wird. Besonders die schlechte Schadstoffumwandlung während der Kaltstartphase könnte durch Katalysatoren verbessert werden, die schon bei niedrigen Temperaturen katalytische Aktivität zeigen [37].

2 Aluminiumoxidmembranen

2.1 Grundlagen zur Bildung von Aluminiumoxidschichten

Wie zuvor erwähnt, sollten Cluster, Kolloide oder auch andere Nanopartikel in einer Matrix fixiert werden und somit als neuartige Katalysatoren fungieren. Als Matrix eignen sich unter anderem poröse Aluminiumoxidmembranen, da sie über Poren verfügen, deren mittlerer Durchmesser in einem Bereich von 10 bis zu 300 nm variiert werden kann [38 - 40].

Das Verfahren zur Herstellung von nano- bzw. mesoporösen Aluminiumoxidmembranen, die durch anodische Oxidation von Aluminium in verdünnten Säuren erfolgt, ist seit längerem bekannt [41]. Außer der Art des Elektrolyten haben noch weitere Parameter wie die Elektrolytkonzentration, die Spannung, die Stromdichte, die Reinheit des Aluminiums, die Reaktionstemperatur und die Reaktionszeit einen entscheidenden Einfluss auf die Beschaffenheit der Aluminiumoxidmembran [42]. Nach RIGBY / DAVIDSON [43] ist der Porendurchmesser hauptsächlich von der Anodisierungsspannung abhängig. Hiernach beträgt das Verhältnis des Porendurchmessers zur Spannung ca. 1 nm / V. Unter Verwendung von Schwefelsäure kann man Membranen mit einem Porendurchmesser von unter 30 nm herstellen. Verwendet man Oxalsäure als Elektrolyten, so kann man Porendurchmesser von 30 - 120 nm erzeugen. Will man Poren mit Durchmessern > 120 nm erzeugen, so führt man die Reaktion in Phosphorsäure durch [38 - 40].

Die Dicke der durch anodische Oxidation erzeugten Membran ist proportional zu der Anodisierungszeit und kann zwischen einigen hundert Nanometern und wenigen hundert Mikrometern betragen [42]. Im Unterschied zur Bildung von „normalen“ Oxidschichten an der Luft erfolgt die anodische Oxidation in Gegenwart eines elektrischen Feldes.

Wird die anodische Oxidation in einer verdünnten Säure, die als Elektrolyt fungiert und gleichzeitig das Aluminiumoxid löst, durchgeführt, so fließt aufgrund der sich bildenden Poren, trotz der Oxidbildung, ein permanenter Strom.

Die an der Luft gebildete Oxidschicht ermöglicht eine hohe Stromdichte σ ($\sigma = \text{Strom} / \text{Fläche}$), die durch die anwachsende Oxidschicht bis zu einem von Null verschiedenen Minimum abnimmt. Führt man die Oxidation in einem neutralen Elektrolyten durch, so kommt der Strom zum Erliegen [44]. In sauren Elektrolyten steigt jedoch die Stromdichte-Zeit-Kurve nach dem Erreichen des Minimums wieder an. Dies geschieht, weil nun die Säure die Oxidschicht teilweise löst (es entstehen die ersten Poren) und somit wieder ein Strom fließen kann. Nach dem Erreichen eines Maximums nimmt die Stromdichte einen konstanten Wert an. Abbildung 2-1 verdeutlicht den Sachverhalt.

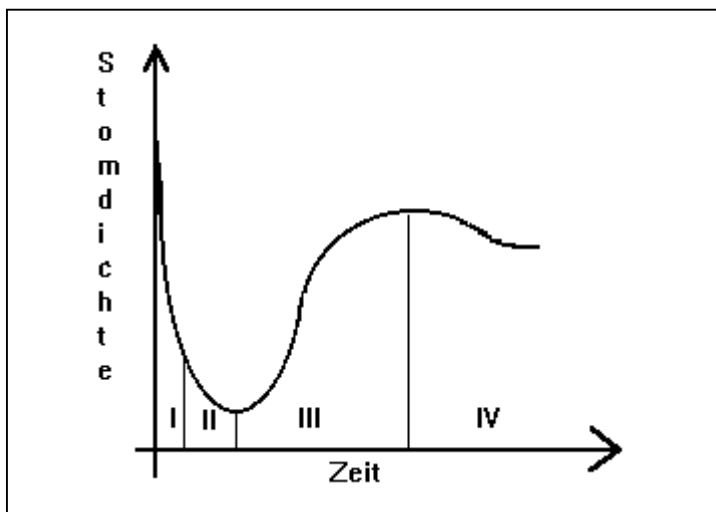


Abbildung 2-1: Stromdichte-Zeit-Kurve [45]

Wie J.P.O'SULLIVAN [41] zeigen konnte, wird die Oxidschicht gleichzeitig an beiden Grenzflächen Metall-Metalloxid und Metalloxid-Elektrolyt gebildet. Aus dem Anodenmaterial wandern Al^{3+} -Ionen in die Oxidschicht. Aus dem Elektrolyten werden OH^- - und O^{2-} -Ionen in die Oxidschicht emittiert. Ausschließlich diese Ionen sind für den Stromtransport innerhalb der Oxidschicht verantwortlich. Abbildung 2-2 demonstriert die Ionenbewegung innerhalb der Oxidschicht.

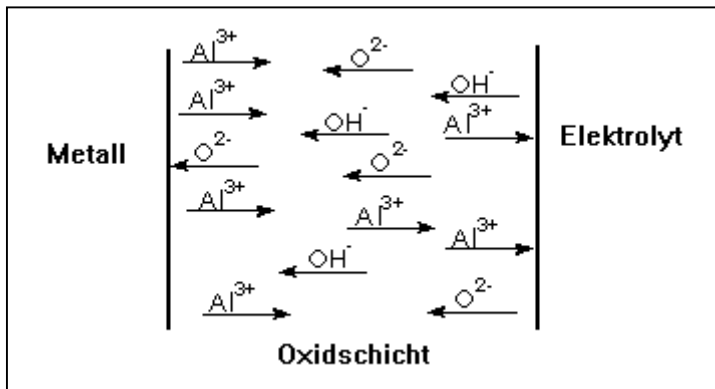


Abbildung 2-2: Ionenbewegung innerhalb der Oxidschicht

Zum besseren Verständnis wird in der Abbildung 2-3 dieser Zusammenhang noch einmal schematisch dargestellt.

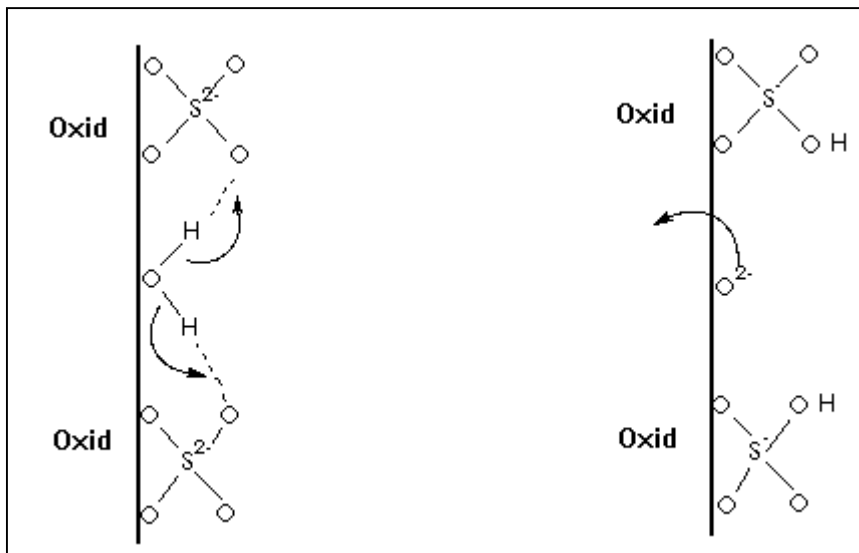


Abbildung 2-3: Schema zur Bildung der O^{2-} -Ionen

Nach PARKHUTIK [45] kann man die Porenbildung in vier Teilschritte unterteilen. Unmittelbar nach dem Einschalten der Anodisierungsspannung fällt die Stromdichte linear ab. Dies wird durch die Bildung einer kompakten Barriereoxidschicht verursacht (I) [siehe Abb. 2-1 und Abb. 2-4]. Die anschließende Bildung von kleinen Fehlstellen führt zu einer minimalen Stromdichte (II). Die Vergrößerung der Fehlstellen zu den ersten Poren bedingt eine Zunahme der Stromdichte (III). Bei fortschreitender Oxidbildung vertiefen sich diese ersten Poren immer weiter, sodass man im Anschluss den Zustand eines stationären Porenwachstums erreicht. Die Stromdichte nimmt einen

konstanten Wert an. Wenn das Porenwachstum einen stationären Zustand erreicht, erreicht auch die Stromdichte einen konstanten Wert (IV).

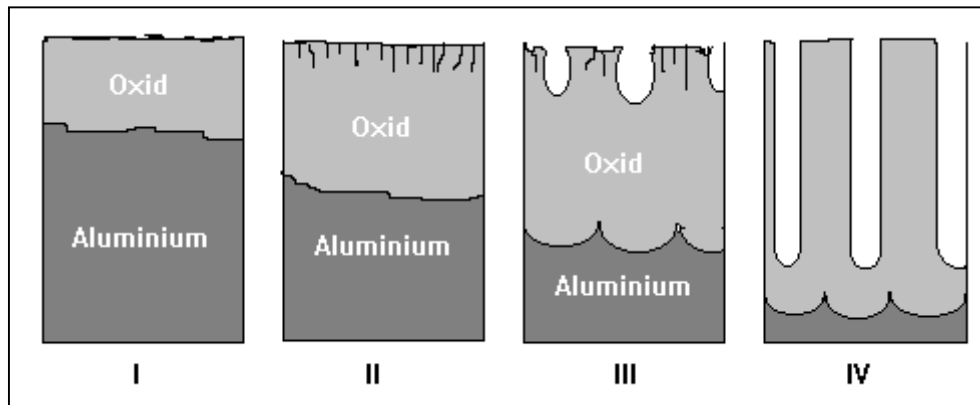


Abbildung 2-4: Schematische Skizze zur Bildung von porösen Aluminiumoxidschichten [45]

Um die Aluminiumoxidschicht von der Aluminiummetallplatte zu lösen, wird die Anodisierungsspannung in kleinen, definierten Schritten reduziert [43]. Durch die abnehmende Spannung werden der Porendurchmesser und die Barrierschichtdicke reduziert und die Porosität nimmt zu. Das Verhältnis zwischen Barrierschichtdicke und Anodisierspannung liegt bei $0,8 - 1,2 \text{ nm V}^{-1}$ [46, 47]. Durch die weitere Reduktion der Spannung entsteht ein wurzelartiges Netzwerk sich verzweigender Poren. Üblicherweise wird die Spannung in 5 % Schritten bis zum Erreichen von 6 V und danach in 0,3 V Schritten reduziert. Nach einem Reduktionsschritt soll dabei die Geschwindigkeit des Stromanstieges auf ca. 75 % der Maximalgeschwindigkeit gefallen sein, erst dann wird die Spannung weiter reduziert. Die Endspannung sollte geringer als 1 V sein. Durch die nun sehr dünne Barrierschicht kann anschließend verdünnte Schwefel- oder Phosphorsäure das unterliegende Aluminiummetall angreifen, was zur Bildung von Wasserstoff führt, der die Oxidschicht vom Metall abhebt.

2.2 Charakterisierung der hergestellten Aluminiumoxidmembran

Die Charakterisierung der Membranen erfolgt durch Rasterkraftmikroskopie (AFM: Atomic Force Microscopy) [48 - 53], da sie im Gegensatz zur Rastertunnelmikroskopie (STM: Scanning Tunneling Microscopy) [54 - 56] auch nichtleitende Oberflächen untersuchen kann. Nach der Verleihung des Nobelpreises 1986 an BINNING und ROHRER für die Entdeckung der STM, entwickelte sich insbesondere auch die AFM sehr schnell. Die modernen AFM- und STM - Geräte bieten laterale und vertikale Auflösungen bis in den atomaren Bereich. Außerdem erstellen sie dreidimensionale Darstellungen von der Probenoberfläche. Abbildung 2-5 zeigt eine AFM-Aufnahme einer 30 μm dicken Aluminiumoxidmembran, die in zweiprozentiger Phosphorsäure bei 10 °C und 150 V hergestellt wurde.

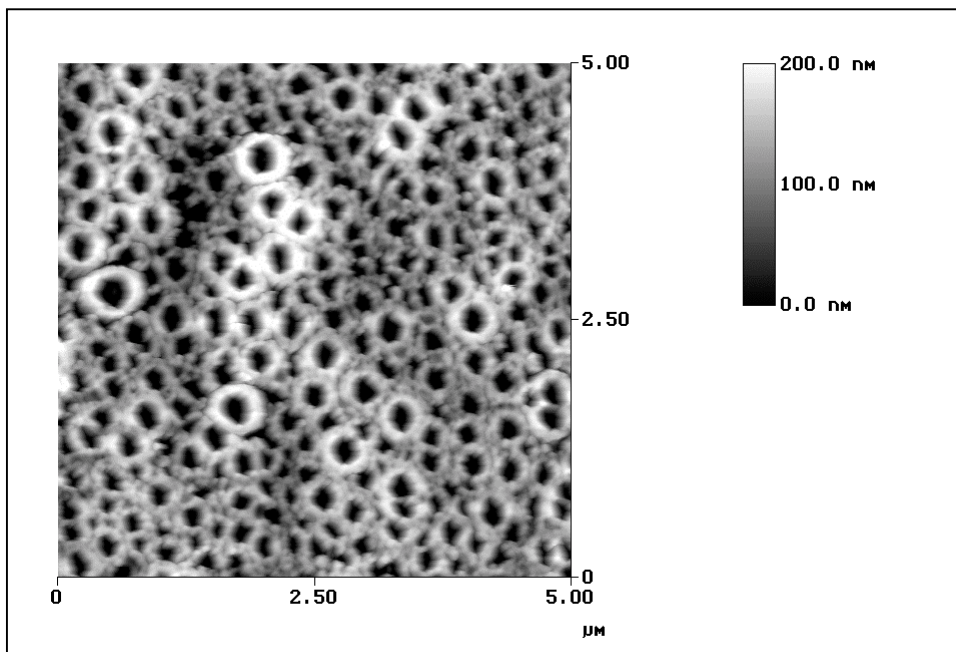


Abbildung 2-5: AFM - Aufnahme einer Aluminiumoxidmembran

Das Bild zeigt einen 5,0 x 5,0 μm^2 großen Ausschnitt der Membranoberfläche. Höher liegende Regionen erscheinen hier weiß und tiefer liegende Regionen schwarz. Die Poren zeichnen sich somit in dieser Darstellung als schwarze Punkte ab. Man erkennt, dass die schwarzen Flächen nicht einheitlich sind. Sie sind weder von der gleichen Größe noch besitzen sie die gleiche Form. Außerdem kann man hier keine geordnete Strukturen erkennen, wie sie von

Membranen, die in Schwefelsäure bei geringeren Spannungen hergestellt wurden, bekannt sind [57]. Wie man aus der nebenstehenden Höhenskala ersehen kann, ist die Oberfläche der Membran sehr rau. Um den durchschnittlichen Porendurchmesser zu berechnen, wurde deshalb eine weitere AFM-Aufnahme einer durch Argonionenstrahlen geätzten Aluminiumoxidmembran angefertigt. Abbildung 2-6 zeigt dieses Bild.

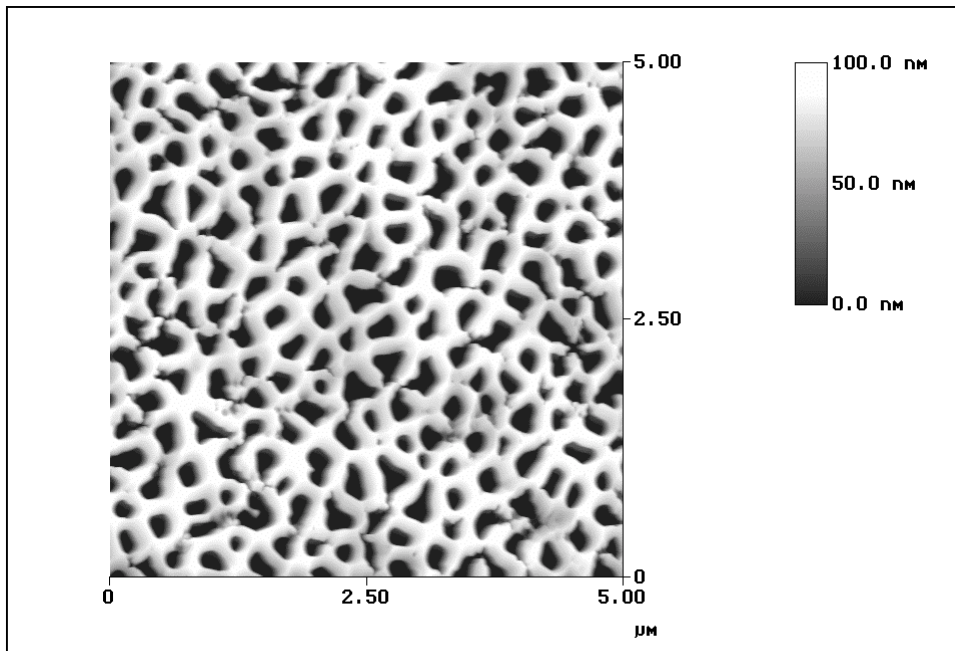


Abbildung 2-6: AFM - Aufnahme einer ionenstrahlgeätzten Aluminiumoxidmembran

Dieses Bild zeigt einen $5,0 \times 5,0 \mu\text{m}^2$ Ausschnitt der Membranoberfläche. Hier erkennt man, dass die Poren nicht die gleiche Form und Größe aufweisen. Man sieht aber, dass die Oberflächenrauigkeit durch das Ionenstrahlätzen herabgesetzt werden konnte. Anhand dieses Bildes wird nun der mittlere Porendurchmesser berechnet.

Zuerst verändert man die Abbildung 2-6 so, dass das Bild aus nur noch zwei „Graustufen“ besteht, nämlich schwarz und weiß. Die schwarzen Flächen entsprechen nun den Poren und die weißen der Aluminiumoxid-Matrix.

Die gesamte Bildfläche ist $25 \mu\text{m}^2$ groß. Die Auswertung der Bildpunkte ergibt einen Flächenanteil der Poren von 51,8 % ($\Rightarrow 12,95 \mu\text{m}^2$) und einen Flächenanteil der Aluminiumoxid-Matrix von 48,2 %. Die Anzahl der Poren auf diesem Bild beträgt 206.

Die Fläche einer Pore (A_p) ist dann:

$$A_p = \text{Fläche der Poren} / \text{Anzahl der Poren} = 0,063 \mu\text{m}^2 \quad (2.1)$$

Der Porendurchmesser (d_p) errechnet sich dann nach:

$$d_p = \sqrt{4A_p / \pi} = \underline{\underline{283 \text{ nm}}} \quad (2.2)$$

Nach RIGBY / DAVIDSON [43] sollte der Porendurchmesser ca. 150 nm betragen. Dass der Porendurchmesser hier fast doppelt so groß ist, hat zwei Gründe. Zum einen werden durch das Ionenstrahlätzen die Poren aufgeweitet, zum anderen löst die Phosphorsäure das Aluminiumoxid auf, was ebenfalls zur Erweiterung der Poren beiträgt.

In den nächsten Arbeitsschritten werden die Porenwände zuerst mit Metallnanopartikeln belegt und anschließend wird in diesen Kanälen die Gasphasenkatalyse durchgeführt. Dazu benötigt man große Poren. Da nach RIGBY / DAVIDSON der Porendurchmesser von der Spannung und der Wahl des Elektrolyten abhängt, wurde die anodische Oxidation in zweiprozentiger Phosphorsäure bei 150 V durchgeführt. Da bei längeren Reaktionszeiten die Membran sehr stark durch den Elektrolyten angegriffen wird, wurde zur Erzielung großer Membrandicken innerhalb kürzerer Zeiten die Reaktionstemperatur auf 10 °C erhöht. Die so hergestellten Membranen sollten nach ihrer Belegung mit Metallnanopartikeln in einen runden Reaktor eingebaut werden. Deshalb konnten nicht wie üblich rechteckige Aluminiumplatten zur Anodisierung verwendet werden, denn die spröden Aluminiumoxidmembranen lassen sich nicht ohne Beschädigung schneiden. Stattdessen wurden runde Aluminiumplatten mit einem Durchmesser von 2 cm verwendet. Diese runden

Membranen ließen sich jedoch nicht komplett von der Aluminiumplatte lösen. Die meisten zerbrachen oder hatten zumindest Risse nach dem Ablösen. Somit waren sie für die weitere Verwendung als Katalysator unbrauchbar. Deshalb wurden in weiteren Versuchen kommerziell erhältliche runde Membranen (Anodisc) der Firma MERK verwendet. Diese Membranen zeichnen sich durch einen Porendurchmesser von 200 nm, eine Porendichte von 10^9 cm^{-2} , eine Porosität von 25 – 30 % und eine Schichtdicke von 60 μm aus. Weiterhin ist bei ihnen die Barrierschicht entfernt, sodass sie von beiden Seiten "offen" sind, was für die Durchführung der Katalyse eine Grundvoraussetzung darstellt.

3 Katalytische Hydrierung von 1,3–Butadien

3.1 Grundlagen zur katalytischen Hydrierung von 1,3–Butadien

Bei heterogenen Katalysatoren befindet sich der Katalysator in einer anderen Phase als die Reaktanden. Der Katalysator liegt meist in fester, feinverteilter Form auf einem Träger vor; die Edukte sind flüssig oder gasförmig.

Heterogen katalysierte Hydrierungen sind Reaktionen mit drei prinzipiellen Reaktionspartnern, dem organischen Molekül, dem Wasserstoff und der Katalysatoroberfläche. Während bekannt ist, wie die Reaktionsbedingungen die katalytische Reaktion beeinflussen [58], dominiert empirisches Wissen die Katalysatorentwicklung [59]. Um die Vorgänge, die an der Oberfläche von heterogenen Katalysatoren ablaufen, besser verstehen zu können und damit gezielter an der Katalysatorentwicklung arbeiten zu können, wurde dazu in den letzten vierzig Jahren u.a. die Hydrierung von 1,3–Butadien an Übergangsmetallkatalysatoren untersucht [24, 31 - 36].

W. F. MAIER [24] untersuchte den Einfluss der Katalysatoroberfläche bei der Hydrierung. Da katalytisch aktive Systeme über freie Koordinationsstellen verfügen müssen, sind bei heterogenen Katalysatoren nur die Metalloberflächenatome katalytisch aktiv. Indem man den Katalysator fein verteilt, erhält man eine große Metalloberfläche je Masseneinheit des Metalls. Die Zahl der Oberflächenatome kann mittels der BET–Methode [60] bestimmt werden, doch es fehlt der Zusammenhang zwischen dieser Zahl und der Konzentration der aktiven Zentren auf der Katalysatoroberfläche. Es wird allgemein angenommen, dass die katalytischen Zwischenstufen, die als potentielle aktive Zentren gelten, nur in geringer Konzentration auf der Katalysatoroberfläche auftreten [61]. Eine obere Grenze der stationären Konzentration reaktiver Zwischenstufen von 10^{-4} pro Oberflächenmetallatom kann aus den Daten einer Studie [62] abgeschätzt werden.

Wie soeben festgestellt, sind die Oberflächenatome nicht alle gleich. Man kann zwischen Kanten-, Eck- und Flächenatomen unterscheiden, welche für die an die Oberfläche gebundenen Reaktanden eine sterisch und elektronisch

unterschiedliche Umgebung darstellen [18 – 20, 24, 61 - 64]. C. M. PRADIER [34] fand einen Einfluss der Oberflächengeometrie der Katalysatorpartikel auf die Hydrierung von 1,3-Butadien. Er konnte zeigen, dass die Aktivität der Katalysatoren mit ihrer Oberflächenrauigkeit, in der Reihenfolge $(111) < (110) < (100)$ ansteigt. Nach Pradier ist die Metalloberfläche durch das Dien bedeckt und die Aktivität des Katalysators wird deshalb durch die Dissoziation der Wasserstoffmoleküle bestimmt. Da die Dissoziation der H_2 -Moleküle an den Kanten und Eckatomen des Katalysators gefördert wird, ist der Zusammenhang zwischen der Oberflächenrauigkeit und der Aktivität verständlich.

POELSEMA ET AL. [65] fanden durch Arbeiten an nahezu defektfreien Oberflächen heraus, dass allgemein Fehlstellen für die Reaktivität der Oberflächen von Bedeutung sind. Es ist seit langem bekannt [66], dass Wasserstoff auf der Oberfläche von Elementen der achten bis zehnten Nebengruppe dissoziiert vorliegt und sich in einem Loch zwischen drei benachbarten Oberflächenatomen befindet. POELSEMA ET AL. konnten zeigen, dass die Aktivierung von Wasserstoff auf Platinoberflächen an Stufenatomen abläuft und auf Platin-Terrassenoberflächen damit von der Fehlstellenkonzentration abhängt.

Nach M. BOUDART [67] wird die Reaktivität basierend auf dem Konzept der sogenannten Turn-Over-Frequency (TOF) wie folgt beschrieben:

$$TOF_i = \frac{\Delta n_i}{\Delta t \bullet n_{Me}} \quad (3.1)$$

Δn_i = gebildete Stoffmenge an Produkt i
 Δt = Zeitintervall
 n_{Me} = Stoffmenge Metall

Der Vorteil dieser Beschreibung liegt in der Standardisierung von Versuchsdaten, die eine Vergleichbarkeit unterschiedlicher Experimente ermöglicht. Eine Schwierigkeit liegt jedoch in der Bestimmung der aktiven Zentren des Katalysators. Deshalb wird in der Literatur überwiegend die durch

3 Katalytische Hydrierung von 1,3-Butadien

Chemisorptionsmethoden bestimmte Oberfläche zur Berechnung der TOF - Werte herangezogen.

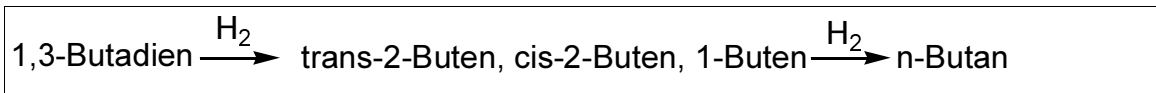
Da bei der Hydrierung von 1,3-Butadien eine Vielzahl von Produkten entsteht, ist diese Reaktion nicht nur für Aktivitätsmessungen, sondern auch zur Untersuchung der Selektivität von Interesse.

Die Selektivität S_p ist definiert als das Verhältnis zwischen der gebildeten Stoffmenge des gewünschten Produktes n_p und der umgesetzten Stoffmenge des Eduktes n_E :

$$S_p = \frac{n_p \bullet n_p^\circ}{n_E^\circ \bullet n_E} \quad (3.2)$$

n_p = Stoffmenge des Produktes zu Beginn der Reaktion
 n_E = Stoffmenge des Eduktes zu Beginn der Reaktion

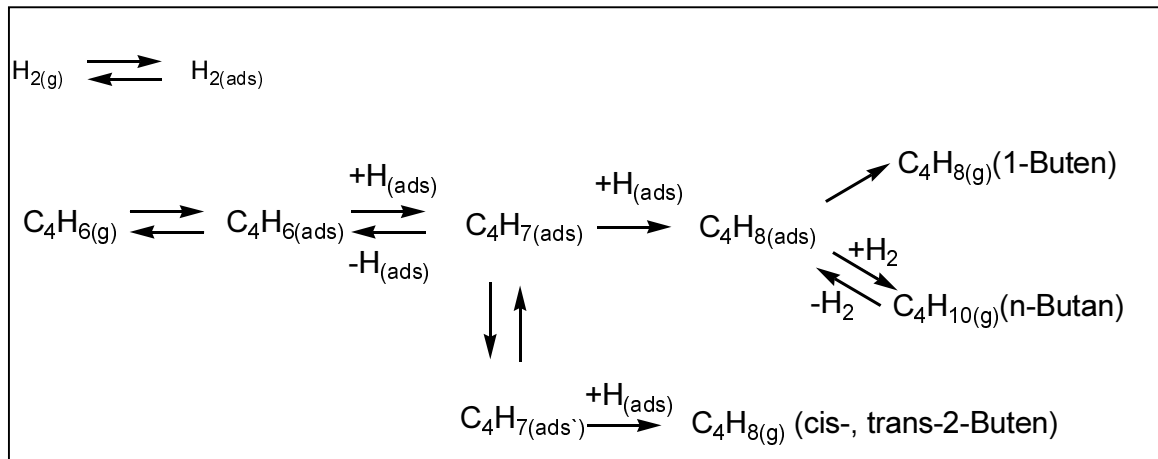
Schema 3-1 zeigt die Reaktionsprodukte bzw. Reaktionszwischenprodukte dieser Reaktion.



Schema 3-1: Hydrierung von 1,3-Butadien

Im welchem Verhältnis die Zwischenprodukte gebildet werden, hängt von dem Druck, der Temperatur, dem Eduktverhältnis, aber vor allem von der Art des Katalysators ab.

PRADIER [34] postulierte folgenden Mechanismus für die Hydrierung von 1,3-Butadien.



Schema 3-2: Mechanismus der Hydrierung von 1,3-Butadien [34]

Hierbei werden zuerst die Edukte (Wasserstoff, Butadien) auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert (Mechanismus nach Langmuir – Hinshelwood). Erst dann reagiert ein adsorbiertes Butadienmolekül mit einem benachbarten adsorbierten Wasserstoffatom zu einem halbhydrierten $\text{C}_4\text{H}_{7(\text{ads})}$ Molekül. Dieses Molekül kann σ / π -olefinisch oder π -allylisch adsorbiert vorliegen. Erfolgt nun die Addition des zweiten H-Atoms an der C4 – Stelle des Butadiens und ist das $\text{C}_4\text{H}_{7(\text{ads})}$ Molekül π -allylisch gebunden, so entsteht aus dem hauptsächlich als trans-Butadien vorliegenden Dien fast ausschließlich trans-2-Buten, da in der π -allylisch gebundenen Form kein Konformationswechsel stattfinden kann. Ist das $\text{C}_4\text{H}_{7(\text{ads})}$ Molekül σ / π -olefinisch gebunden, so kann ein Konformationswechsel stattfinden und man erhält cis- und trans-2-Buten im Verhältnis 1 : 1. Erfolgt die Addition an der C2 – Stelle des Diens, so erhält man 1-Buten als Zwischenprodukt. Addiert man weiter Wasserstoff an die Zwischenprodukte, so erhält man n-Butan.

Wie zuvor erwähnt, hat der Katalysator einen entscheidenden Einfluss auf die Zusammensetzung der Produkte.

Bei Nickel- und Platinkatalysatoren ist der π -allylisch gebundene Zwischenzustand energetisch ungünstig. Das $\text{C}_4\text{H}_{7(\text{ads})}$ Molekül ist deshalb σ / π -olefinisch gebunden und man erhält die 2-Butene im Verhältnis 1 : 1 [34, 68].

Palladium- und Kobaltkatalysatoren sind in der Lage, die π -allylisch adsorbierte Zwischenstufe zu stabilisieren [32, 33]. Daraus folgt eine hohe Selektivität für 1-Buten und trans-2-Buten.

3.2 Katalytische Hydrierung von 1,3-Butadien an Palladiumnanopartikeln in Aluminiumoxidmembranen

3.2.1 Charakterisierung der hergestellten Palladium–Aluminiumoxid-membran-Katalysatoren

Die verwendeten Palladium-Katalysatoren wurden durch zwei unterschiedliche Methoden hergestellt. Zum einen wurde eine Aluminiumoxidmembran mit PdDDSiMe(OMe)₂ (siehe Abbildung 3-1) derivatisiert und anschließend getempert, zum anderen wurde Tetraamminpalladium(II)nitrat in den Poren einer Aluminiumoxidmembran thermisch zersetzt.

Membranen, die nach der ersten Methode gefüllt werden, werden in einer Lösung aus Toluol und PdDDSiMe(OMe)₂ unter Rückfluss erhitzt und anschließend bei unterschiedlichen Temperaturen getempert. Durch das Fixieren einzelner Palladiumatome (über Spacermoleküle) an den Porenwänden und anschließenden Tempern bei niedrigen Temperaturen sollten Membranen hergestellt werden, bei denen die Porenwände mit einheitlichen Palladiumnanopartikeln belegt sind. Wie in der Literatur in zahlreichen Artikeln beschrieben [3, 4, 12 – 14, 69 - 72], kann man Alkoxysilane über eine Kondensationsreaktion mit den OH-Gruppen der Aluminiumoxidmembran an die Porenwände binden. Diese OH-Gruppen befinden sich sowohl an der Membranoberfläche, als auch an den Porenwänden. Die Kondensationsreaktionen laufen nach folgendem Muster ab:

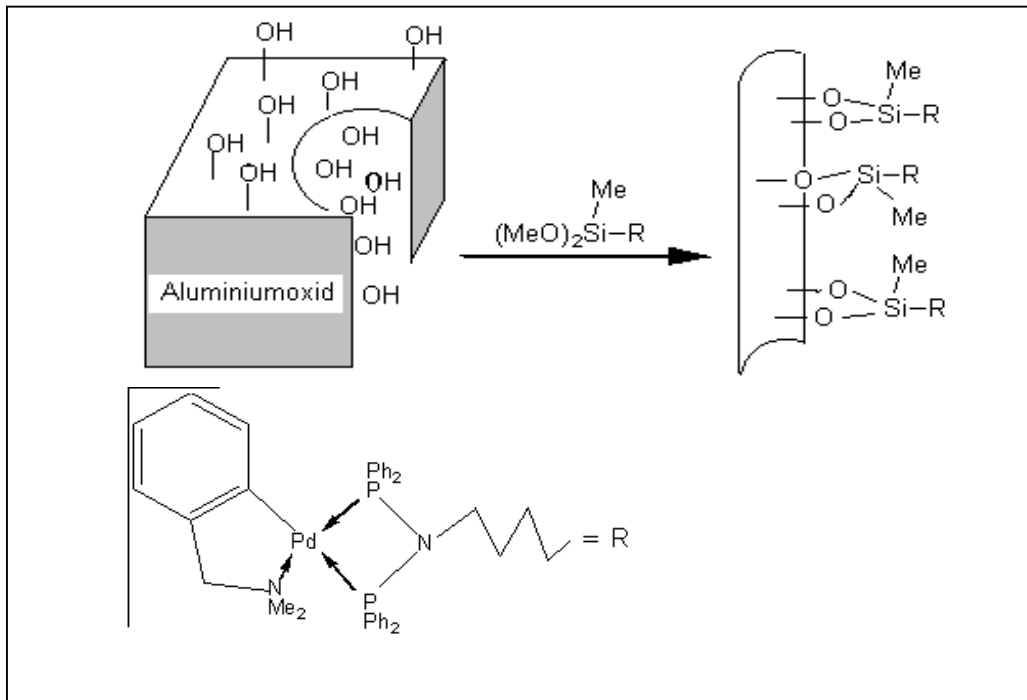


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung der Derivatisierung von Porenwänden mit PdDDSiMe(OMe)₂

Die Charakterisierung der derivatisierten Membranen erfolgte durch IR-Spektroskopie. Abbildung 3-2 zeigt das IR-Spektrum einer Aluminiumoxidmembran, die mit PdDDSiMe(OMe)₂ derivatisiert wurde.

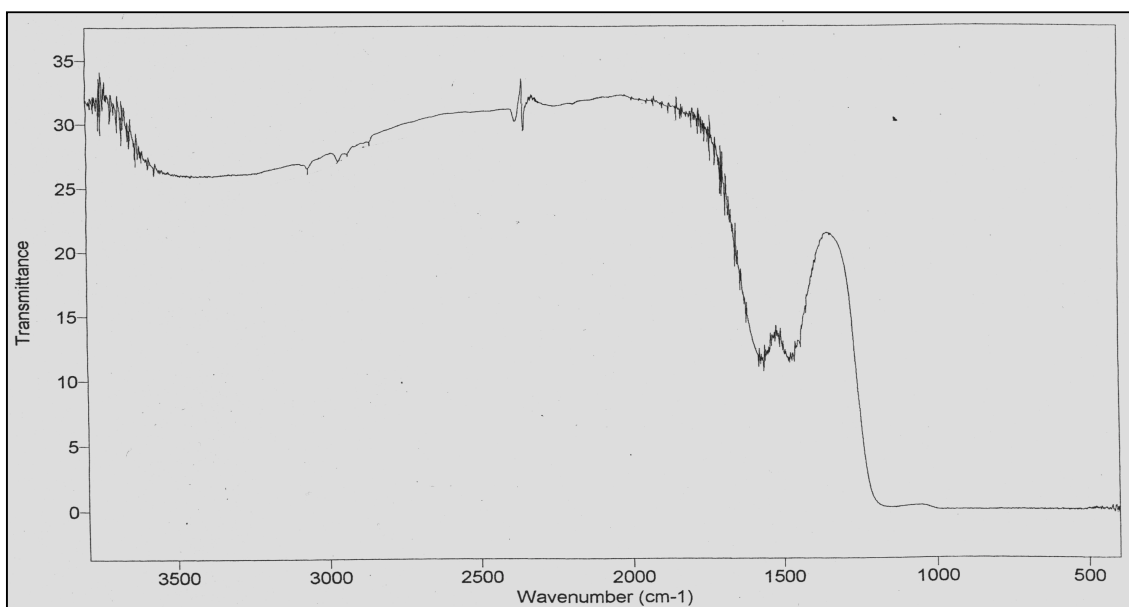


Abbildung 3-2: IR-Spektrum einer Aluminiumoxidmembran, die mit PdDDSiMe(OMe)₂ derivatisiert wurde

Die derivatisierte Membran zeigt im Vergleich zu einer nicht derivatisierten Membran Absorptionsbanden bei 3060 (w), bei 2963 (w), bei 2930 (w) und bei 2860 (w) cm^{-1} . Die Banden werden durch aromatische CH-Gruppen, bzw. durch aliphatische CH_3 - und CH_2 -Gruppen hervorgerufen [73]. Erwartungsgemäß fallen diese Banden schwach aus, da bei einer angenommenen monomolekularen Belegung der Porenwände die Anzahl der gebundenen Moleküle gering ist. Eine Bande bei 2842 cm^{-1} , welche für ein ungebundenes $\text{PdDDSiMe(OMe)}_2[\nu_{\text{sym}} \text{C-H (-OMe)}]$ charakteristisch ist, wird nicht beobachtet. Weiterhin sind in Abbildung 3-2 starke breite Banden zu erkennen, die durch die Aluminiumoxidmembran verursacht werden. Dazu zählt die breite Bande 3650 – 2700 (m) cm^{-1} [ν O-H (Al-OH)], die beiden Banden bei 1568 (s) und 1480 (s) cm^{-1} [δ O-H (Al-OH)] und die breite Absorptionsbande von 1230 - 400 (s) [ν Al-O (Al_2O_3)]. Die beiden Banden bei 2360 (w) cm^{-1} und 2330 (w) cm^{-1} rühren vom CO_2 der Luft her [73, 74].

Nach der Derivatisierung wurden die Membranen getempert. Dabei bilden sich aus den einzelnen Palladiumkomplexen Palladiumkolloide, deren Größe von der Temperatur, bei der getempert wird, abhängig ist.

Die Charakterisierung der getemperten Membranen erfolgte durch die Auswertung von transmissionselektronenmikroskopischen (TEM) Aufnahmen von Membrandünnschnitten. Abbildung 3-3 stellt einen solchen Schnitt durch eine Membran schematisch dar.

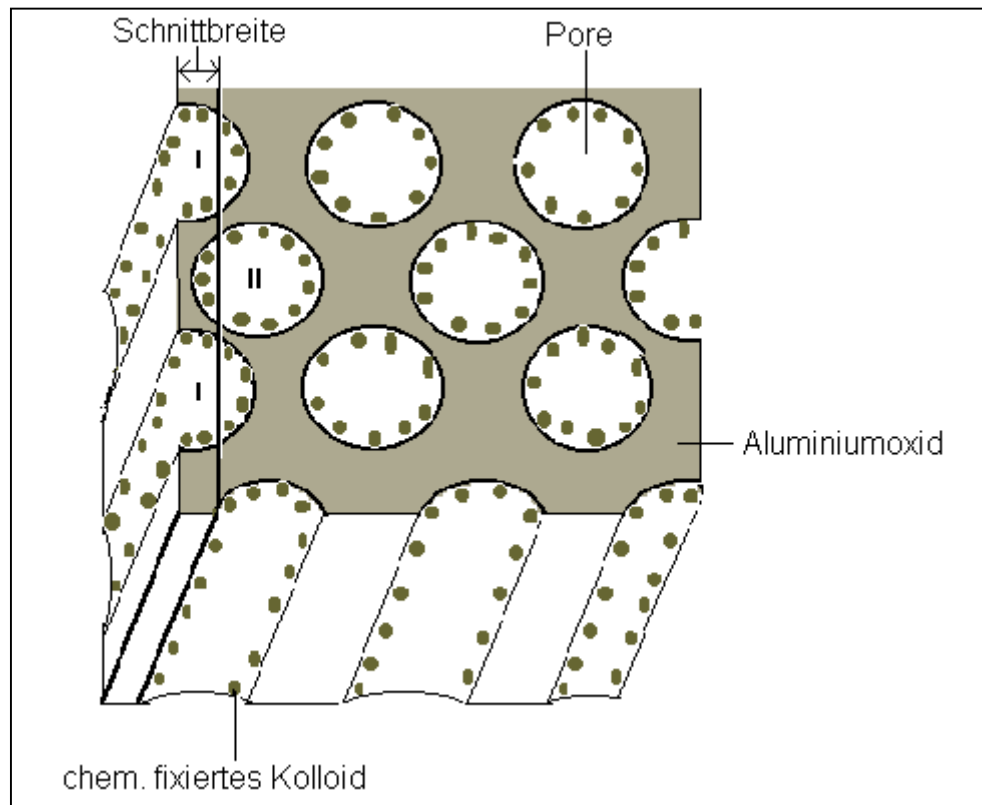


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung eines Schnittes durch eine mit Kolloiden belegte Aluminiumoxidmembran

Wie aus Abbildung 3-3 zu erkennen ist, ist dabei die Schnittbreite geringer als der Porendurchmesser. Dadurch zeigen die TEM - Aufnahmen immer nur einen Teil der Porenwände. Die TEM - Bilder zeigen entweder einen halbrunden Ausschnitt der Pore (in der Skizze unter II markiert), oder es wird lediglich die linke bzw. rechte Porenwand abgebildet (in der Skizze unter I markiert).

Abbildung 3-4 zeigt die TEM – Aufnahme einer mit PdDDSiMe(OMe)_2 derivatisierten Membran, die bei 100 °C getempert wurde. Dieses Bild zeigt die 30000-fache Vergrößerung eines $2,2 \times 2,7 \mu\text{m}^2$ großen Ausschnittes der Membran.

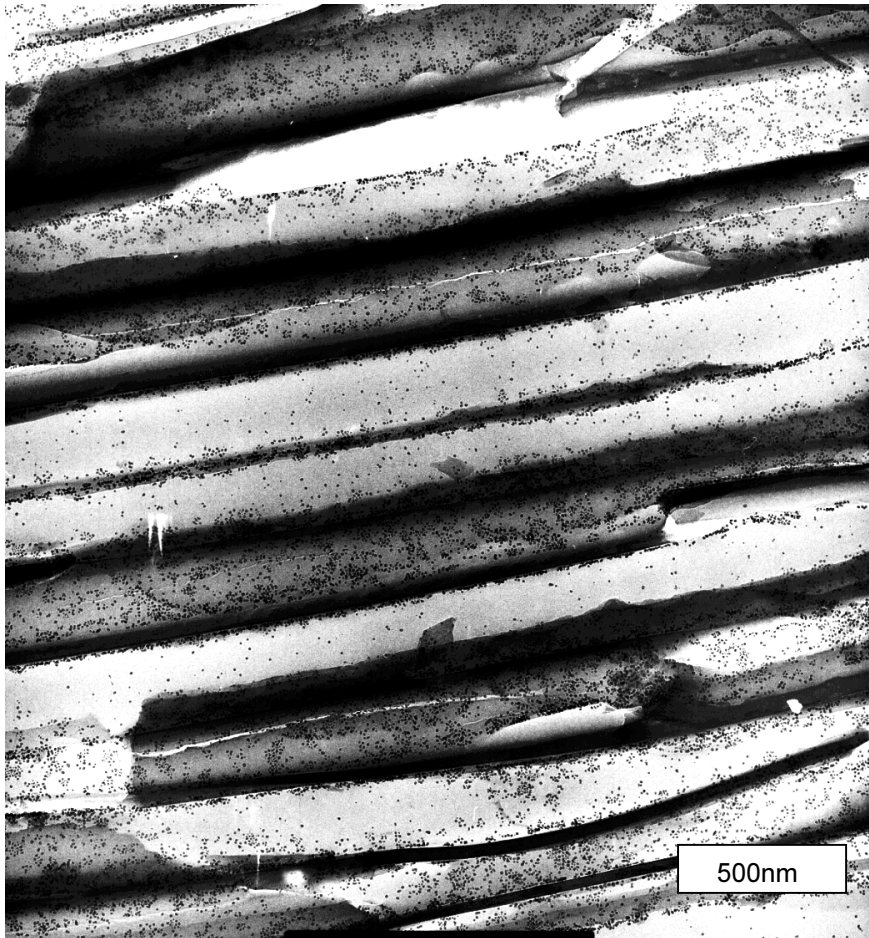


Abbildung 3-4: TEM – Aufnahme einer mit PdDDSiMe(OMe)_2 derivatisierten und bei 100 °C getemperten Membran

Man erkennt zehn waagerecht verlaufende Poren. Die oberen drei Poren bestehen nach dem Schnitt nur noch aus der vorderen Halbrundung, was in Abbildung 3-3 der Pore II entspricht. Die vierte und fünfte Pore, die etwas heller abgebildet sind, bestehen nur noch aus dem mittleren Teil einer ganzen Pore, was in der Abbildung 3-3 der Pore I entspricht. Die Palladiumcluster zeichnen sich hier als kleine dunkle Punkte ab. Wie man sieht, sind die Porenwände über den gesamten Bereich regelmäßig mit Palladiumclustern belegt. Dabei ist die Größe der Teilchen annähernd identisch.

Um die Größenverteilung der Palladiumcluster besser ermitteln zu können, musste eine weitere TEM – Aufnahme mit einer höheren Ausschnittvergrößerung angefertigt werden. Abbildung 3-5 zeigt eine 380000-fache Vergrößerung der selben Membran.

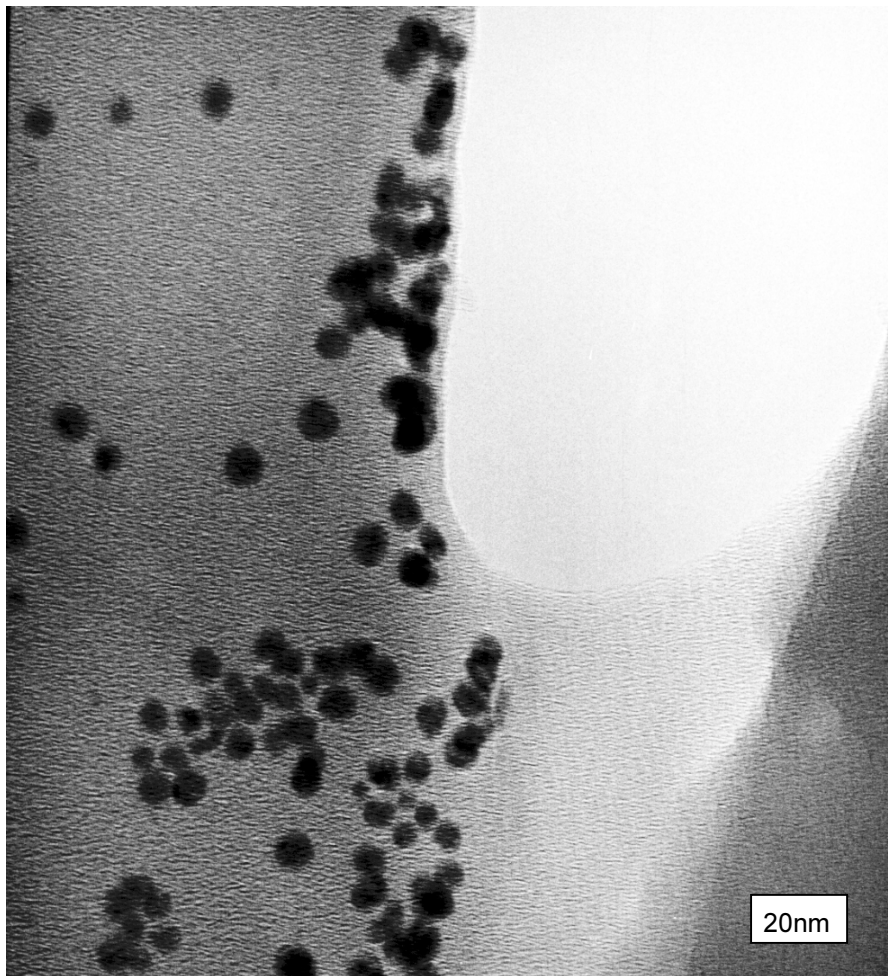


Abbildung 3-5: TEM – Aufnahme einer mit PdDDSiMe(OMe)_2 derivatisierten und bei 100 °C getemperten Membran (380000-fach vergrößert)

In der linken Bildhälfte sieht man den halbrunden Teil einer Pore, die mit Palladiumclustern belegt ist. Die Ermittlung der Teilchengröße erfolgte durch Ausmessen aller Teilchen. Dabei ergab sich ein mittlerer Teilchendurchmesser von $2,5 \text{ nm} \pm 0,5 \text{ nm}$.

Caliniert man die Membranen bei höheren Temperaturen, so bilden sich immer größere Kolloide. Abbildung 3-6 zeigt einen $1,6 \times 1,8 \text{ }\mu\text{m}^2$ großen Ausschnitt der selben Membran, die bei 400 °C getempert wurde.

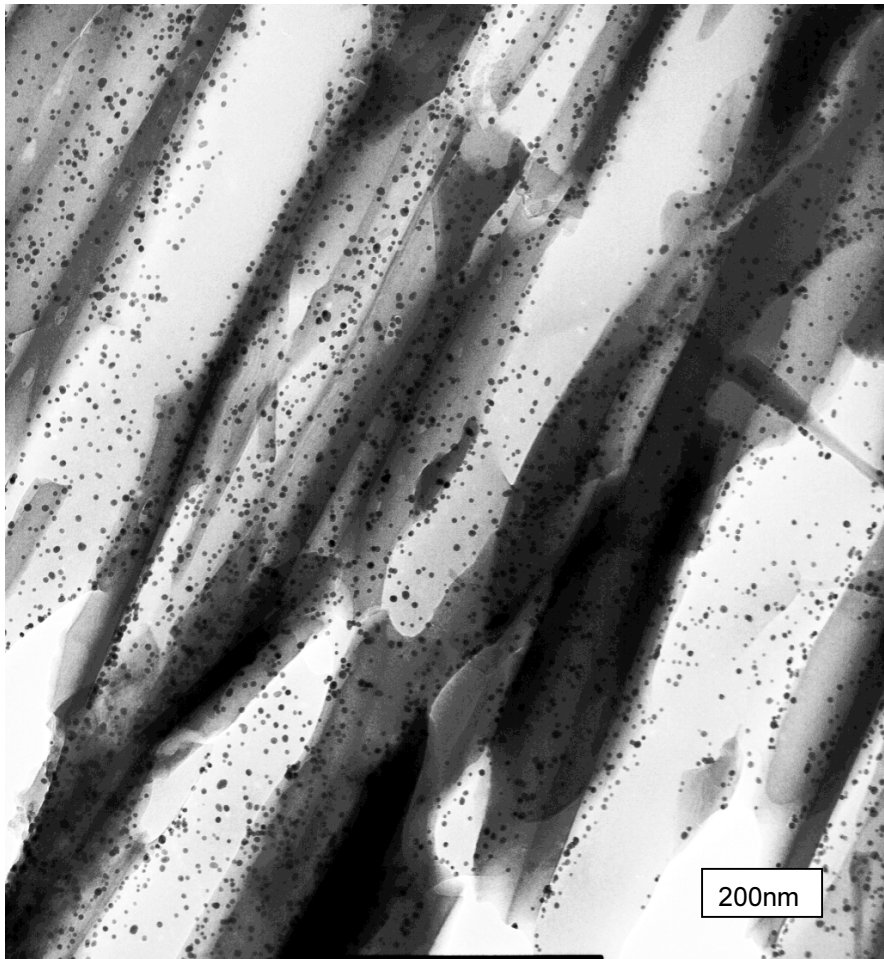


Abbildung 3-6: TEM – Aufnahme einer mit PdDDSiMe(OMe)_2 derivatisierten und bei 400 °C getemperten Membran (42000-fach vergrößert)

Bei dieser Abbildung verlaufen die Poren von rechts oben nach links unten. Wie man sieht, ist das Porengefüge nicht mehr intakt. Dies beruht auf der Tatsache, dass Membranen, die bei hohen Temperaturen calciniert werden, spröde sind und beim anschließenden Zerschneiden brechen.

Man erkennt aber, dass die Porenwände immer noch regelmäßig mit Palladiumkolloiden belegt sind. Dabei sind die Teilchen aber nicht mehr so uniform wie zuvor. Außerdem hat sich der Teilchendurchmesser verdoppelt ($5,1 \text{ nm} \pm 0,9 \text{ nm}$), wie die Auswertung weiterer, höher aufgelöster Aufnahmen zeigte.

Calcinert man die derivatisierten Membranen bei sehr hohen Temperaturen, so steigt die Größe der Palladiumteilchen stark an. Abbildung 3-7 zeigt einen $0,7 \times 0,8 \mu\text{m}^2$ Ausschnitt der selben Membran, die bei 800°C getempert wurde.

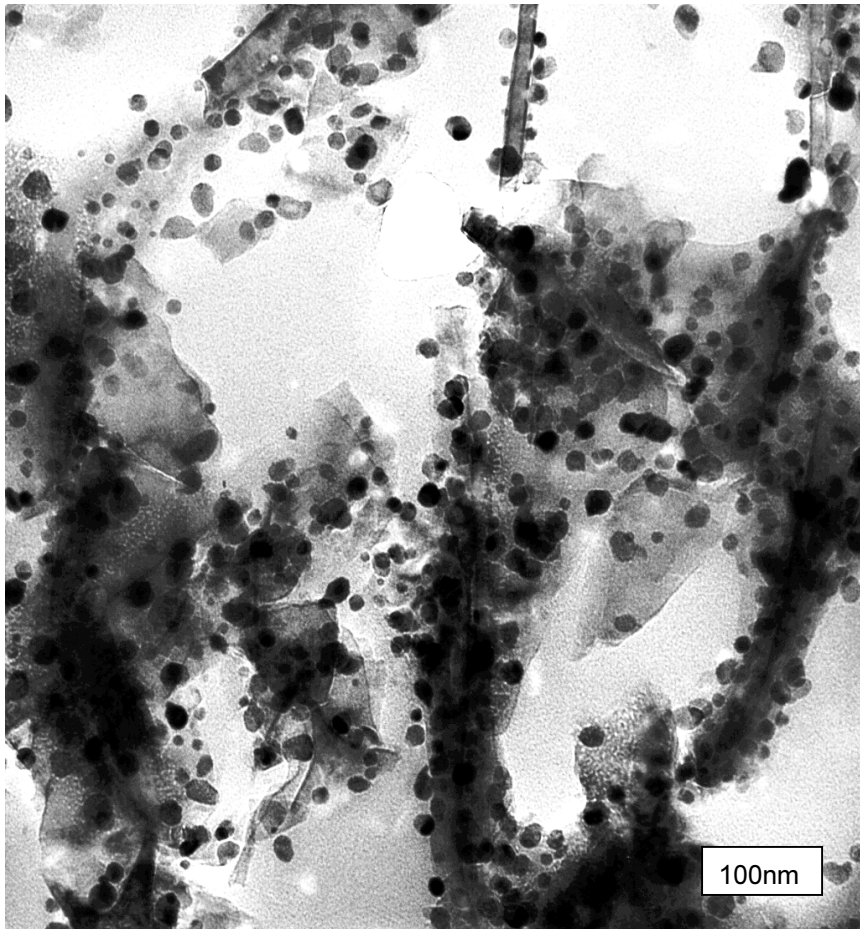


Abbildung 3-7: TEM – Aufnahme einer mit PdDDSiMe(OMe)_2 derivatisierten und bei 800°C getemperten Membran (95000-fach vergrößert)

Beim Betrachten dieser Aufnahme kann man keine Porenstruktur mehr erkennen. Man sieht aber, dass die Porenwandbruchstücke von eher eckigen und nicht runden Teilchen wie zuvor bedeckt sind. Die Auswertung der Teilchengröße ergab einen mittleren Durchmesser von $18,2 \text{ nm} \pm 4,7 \text{ nm}$.

Im Diagramm 3-1 wird die Abhängigkeit der Palladiumteilchengröße von der Temperatur graphisch dargestellt.

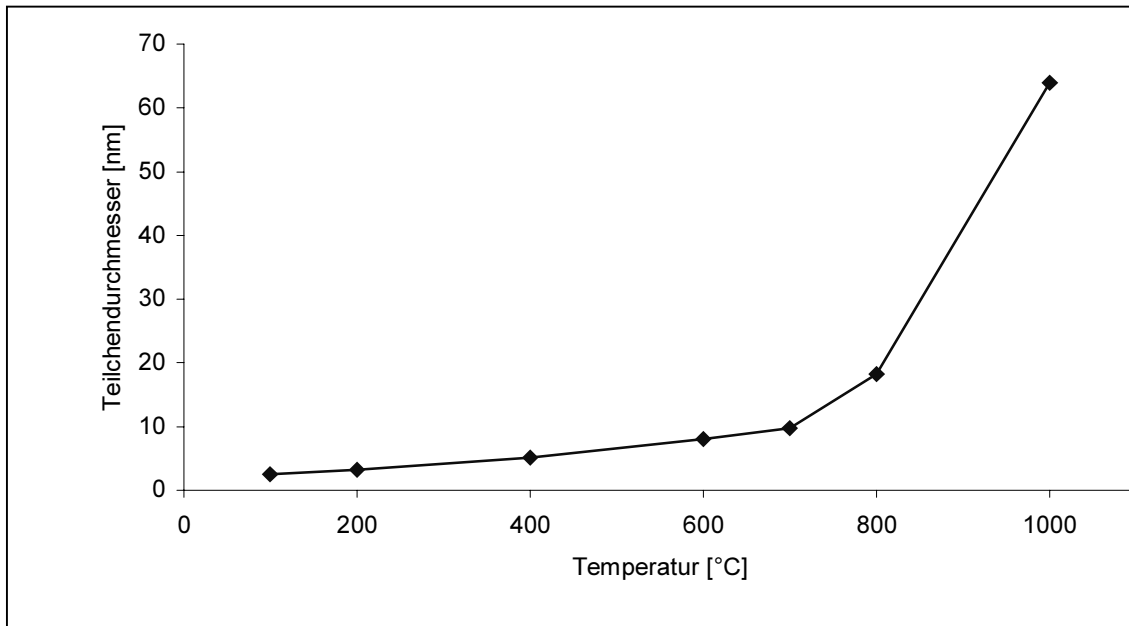


Diagramm 3-1: Abhängigkeit des Palladiumteilchendurchmessers von der Tempertemperatur

Wie man aus dem Diagramm ersehen kann, steigt der Partikeldurchmesser der Palladiumteilchen von $2,5 \text{ nm} \pm 0,5 \text{ nm}$ bei 100 °C bis zu $9,8 \text{ nm} \pm 2,9 \text{ nm}$ bei 700 °C konstant an. Erhöht man die Temperatur weiter, so nimmt die Größe der Teilchen stärker zu, bis zu einem Wert von $64 \text{ nm} \pm 18,2 \text{ nm}$ bei 1000 °C .

Diese Ergebnisse zeigen, dass Palladium-Aluminiumoxidmembran-Katalysatoren hergestellt werden können, die Palladiumnanopartikel enthalten, bei denen die gewünschte Partikelgröße über die Temperbedingungen ziemlich exakt eingestellt werden kann.

Da diese Herstellungsmethode äußerst kosten- und zeitintensiv ist, sollten auch Palladium-Katalysatoren durch eine einfachere und preiswerte Methode, welche industriellen Anforderungen besser genügt, dargestellt werden. Nach van den OETELAAR ET AL. [30] kann man Palladiumcluster durch thermische Zersetzung von Tetraamminpalladium(II)nitrat erzeugen.

Zu diesem Zweck wurde eine Aluminiumoxidmembran mit einer fünfprozentigen Tetraamminpalladium(II)nitrat – Lösung im Vakuum gefüllt. Anschließend wurde

diese Membran bei 320 °C getempert. Abbildung 3-8 zeigt die TEM - Aufnahme dieser Membran.

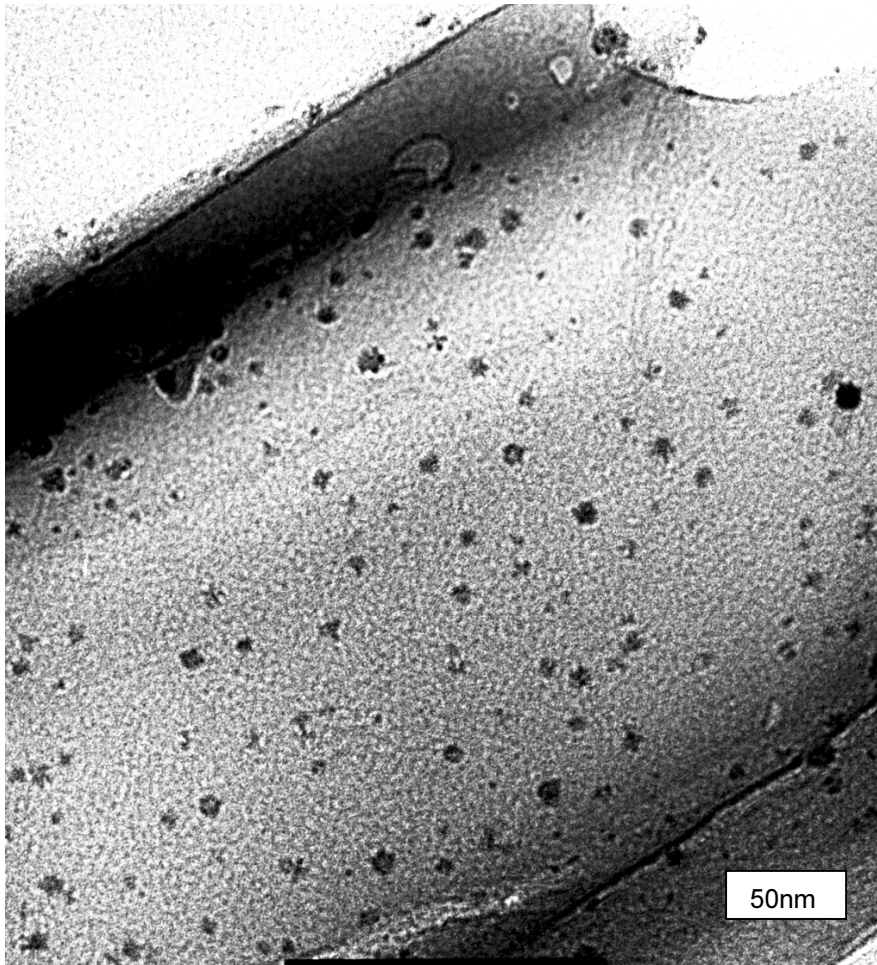


Abbildung 3-8: TEM – Aufnahme einer Aluminiumoxidmembran, die mit einer $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ – Lösung einmal gefüllt und bei 320 °C getempert wurde

Dieses Bild zeigt einen $300 \times 340 \text{ nm}^2$ großen und 225000-fach vergrößerten Ausschnitt dieser Membran. In der Mitte der Membran erkennt man eine einzelne Pore, die mit ca. 7,5 nm großen Palladiumpartikeln belegt ist. Am oberen Rand dieser Pore kann man weiterhin noch wenige ca. 20 nm große Partikel erkennen.

Um die Auswirkungen des Füllungsgrads auf die Partikelgröße und die Gleichmäßigkeit der Belegung der Porenwände zu untersuchen, wurden anschließend Membranen hergestellt, die zwei-, drei- und viermal gefüllt und

getempert wurden. Abbildung 3-9 zeigt eine TEM – Aufnahme einer viermal gefüllten und getemperten Membran. Dieses Bild wurde bei einer 95000-fachen Vergrößerung aufgenommen.

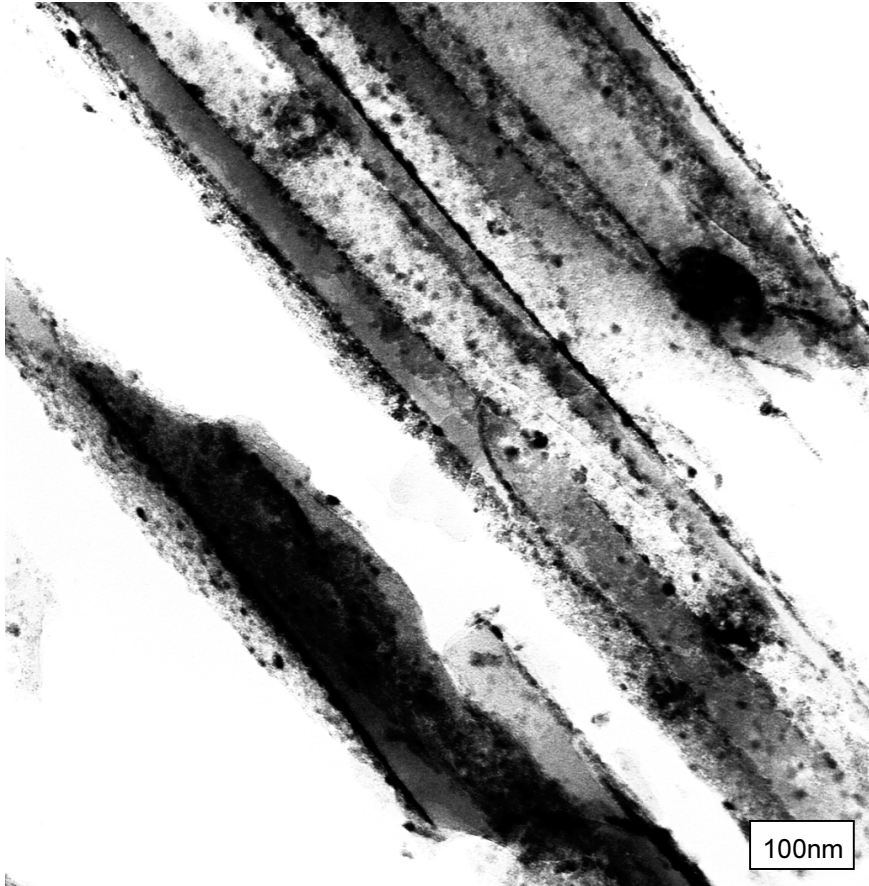


Abbildung 3-9: TEM – Aufnahme einer Aluminiumoxidmembran, die mit einer $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ – Lösung viermal gefüllt und bei 320 °C getempert wurde

In dem 700 x 750 nm² großen Bildausschnitt sind drei halbrunde Porenstücke abgebildet, die von links oben nach rechts unten verlaufen. Vergleicht man dieses Bild mit dem Vorherigen, so erkennt man, dass hier die Poren einen höheren Belegungsgrad aufweisen. Weiterhin sieht man, dass hier immer noch eine hohe Anzahl kleiner Partikel vorhanden ist. Man erkennt aber auch, dass die Zahl der großen Partikel erheblich zugenommen hat.

In den nächsten Versuchen sollte der Einfluss der Temperatur auf die Partikelgröße untersucht werden. Dazu wurden gefüllte Membranen bei 500 °C, bei 700 °C und bei 900 °C calciniert. Wie die Auswertung der zugehörigen

TEM – Aufnahmen ergab, sind die Porenwände auch bei höheren Temperaturen von vielen kleinen Palladiumpartikeln belegt. Mit zunehmender Temperatur liegt jedoch die Hauptmenge der Palladiumpartikel in Form sehr großer Partikel vor. Um diesen Sachverhalt besser zu erläutern, zeigt Abbildung 3-10 eine TEM - Aufnahme einer Membran, die mit einer $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ – Lösung gefüllt und bei 700 °C calciniert wurde.

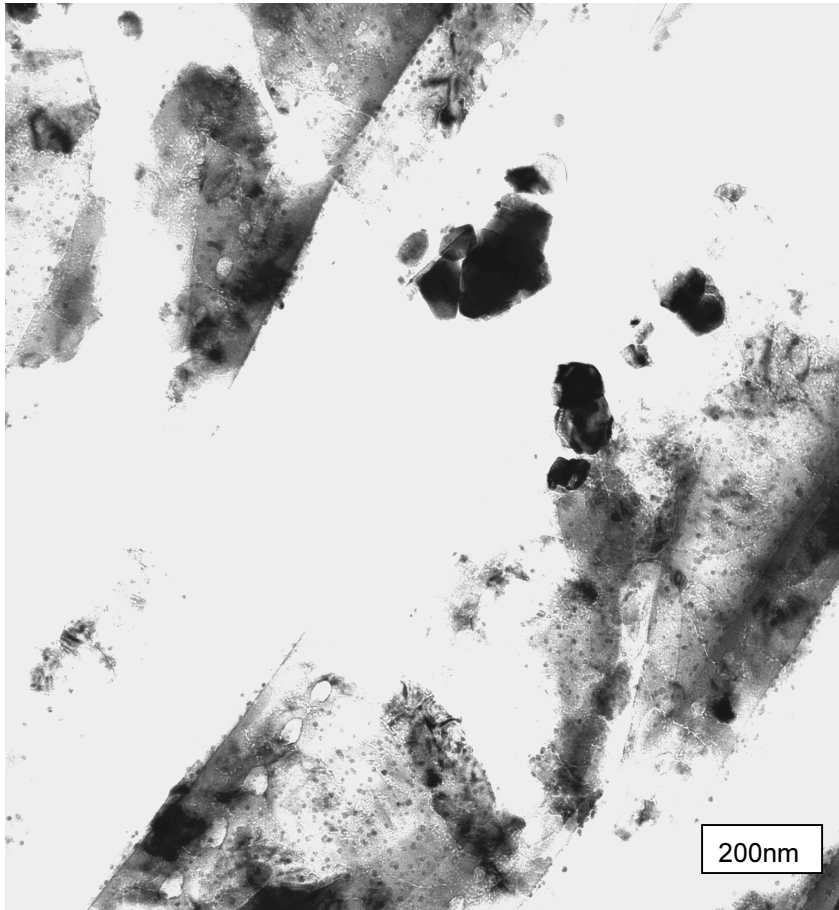


Abbildung 3-10: TEM – Aufnahme einer Aluminiumoxidmembran, die mit einer $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ – Lösung viermal gefüllt und bei 700 °C calciniert wurde

In der 55000-fachen Vergrößerung des $1,25 \times 1,5 \mu\text{m}^2$ großen Membranausschnittes kann man keine intakte Porenstruktur mehr erkennen. Man sieht aber, dass die zerbrochenen Porenwände immer noch mit vielen ca. 7,5 nm großen Partikeln belegt sind. Im rechten oberen Bildviertel erkennt man aber auch mehrere Ansammlungen von sehr großen Partikeln. Diese Partikel besitzen Durchmesser von bis zu 100 nm. Tempert man die Membranen bei

noch höheren Temperaturen, so erhält man ein ähnliches Ergebnis. Bei der Auswertung der zugehörigen TEM - Aufnahmen kann man jedoch kaum Aussagen treffen, da diese sehr spröden Membranen beim Zerschneiden in viele kleine Teile brechen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass man Palladium-Aluminiumoxid-membran-Katalysatoren, die eine gleichmäßige Belegung mit möglichst kleinen Partikel aufweisen erhält, indem man Aluminiumoxidmembranen nur ein- bis zweimal mit einer $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ -Lösung füllt und diese Membran dann bei niedrigen Temperaturen tempert.

3.2.2 Vergleichende Betrachtung der Katalyseergebnisse von verschiedenen Palladium-Aluminiumoxidmembran-Katalysatoren

Um eine katalytische Eigenaktivität des Reaktors auszuschließen, wurde zuerst ein Blindversuch ohne Katalysator durchgeführt. Dazu wurden die Reaktanden Wasserstoff und 1,3-Butadien im Verhältnis 2 : 1 über mehrere Stunden bei 100 °C durch den Reaktor gepumpt. Der Reaktor war dabei mit einer unbeladenen Aluminiumoxidmembran bestückt. Es konnte zu keinem Zeitpunkt ein Umsatz zu den Zwischenprodukten oder zum Endprodukt der Reaktion festgestellt werden. Deshalb kann man davon ausgehen, dass der Reaktor keine Eigenaktivität für diese Reaktion besitzt.

Zunächst wurde die Hydrierung von 1,3-Butadien an einem Palladium-Aluminiumoxidmembran-Katalysator untersucht, der durch Derivatisierung einer Aluminiumoxidmembran mit $\text{PdDDSiMe}(\text{OMe})_2$ und anschließender Temperung bei 120°C hergestellt wurde. Das Eduktverhältnis Wasserstoff zu 1,3-Butadien betrug dabei 2 : 1. Die Reaktion wurde bei 25 °C und einer Gasgeschwindigkeit von 160 ml pro Minute durchgeführt. Die Beladung mit Palladiummetall betrug 0,33 Prozent. Den Reaktionsverlauf gibt Abbildung 3-11 wieder.

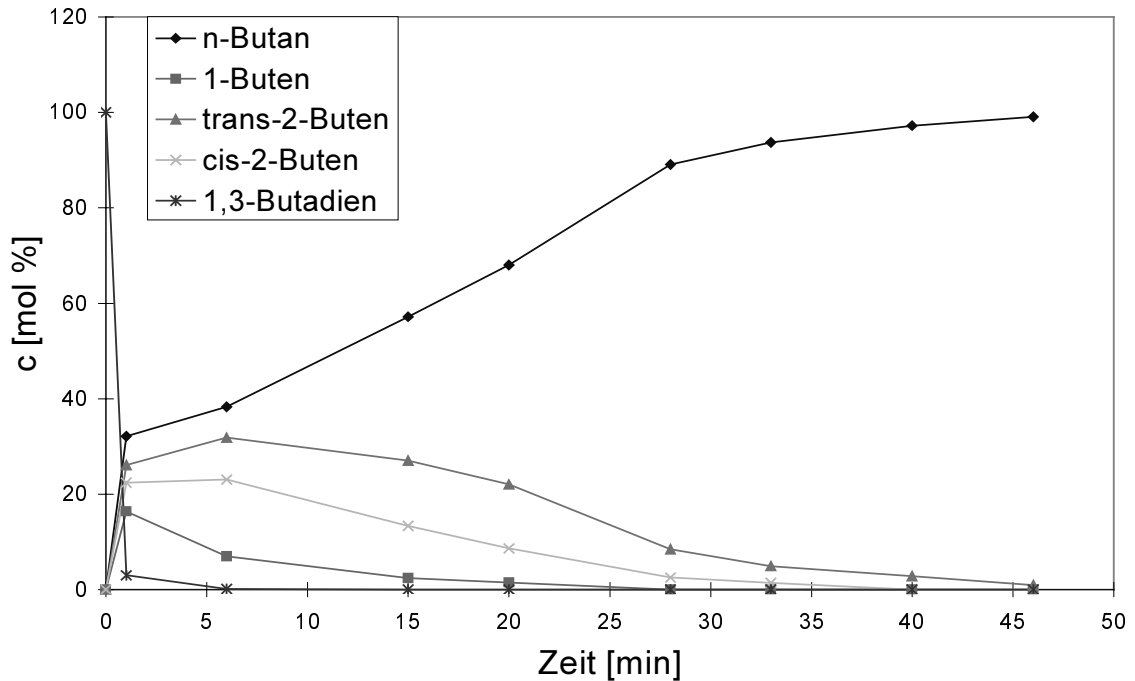


Abbildung 3-11: Reaktionsverlauf bei der Hydrierung von 1,3-Butadien an Pd-Partikeln (2,5nm)

Wie aus dem Diagramm hervorgeht, werden alle möglichen Reaktionsprodukte von Beginn an gebildet. Es ist zu jeder Zeit so viel Wasserstoff auf der Katalysatoroberfläche vorhanden, dass die semihydrierten Butene sogleich mit weiterem Wasserstoff zu n-Butan reagieren. Deshalb ist n-Butan das Hauptprodukt. Das Verhältnis trans- zu cis-2-Buten ist zu jedem Zeitpunkt größer als 1. Daraus kann man schließen, dass das semihydrierte Butadien π -allylisch an der Katalysatoroberfläche adsorbiert vorliegt und aus dieser Form weiterreagiert [32, 33]. Da das Dien wesentlich stärker als die Butene adsorbiert wird, kann man davon ausgehen, dass alle Reaktionsprodukte direkt aus dem 1,3-Butadien entstehen, solange 1,3-Butadien vorhanden ist.

Dieser Reaktionsverlauf ist typisch für alle Reaktionen, bei denen Wasserstoff nicht im Überschuss vorgelegt wird. Möchte man jedoch die Selektivität bezüglich der Butene erhöhen, so muss man ein Verhältnis $n_{\text{Butadien}} / n_{\text{Wasserstoff}} > 1$ wählen [75].

Die Berechnung der Katalysatoraktivität erfolgte nach der Formel (3.1). Dabei wird der TOF - Wert nicht auf die Oberflächenatome, sondern auf die gesamte

Katalysatormasse bezogen. Für die oben durchgeführte Katalyse ergab sich somit ein TOF - Wert von 145 min^{-1} .

Aufgrund der geringen Selektivität bezüglich der Butene wird auf ihre Berechnung an dieser Stelle verzichtet.

In der nächsten Katalyse wurde ein Palladium-Aluminiumoxidmembran-Katalysator untersucht, der durch thermische Zersetzung von Tetraamminpalladium(II)nitrats in den Poren einer Aluminiumoxidmembran hergestellt wurde. Dieser Katalysator besitzt im Vergleich zum vorherigen keine gleichmäßige Bedeckung der Porenwände mit ca. 2,5 nm großen Pd-Clustern. Bei ihm sind die Porenwände mit vielen 7,5 nm großen und einigen bis zu 20 nm großen Palladiumpartikeln belegt. Aufgrund der zu erwartenden geringeren Aktivität wurde eine höhere Palladiumbeladung eingestellt. Sie betrug 9,1 Prozent. Alle anderen Parameter wurden entsprechend der vorherigen Katalyse beibehalten. Abbildung 3-12 gibt den Konzentrationsverlauf für diese Katalyse wieder.

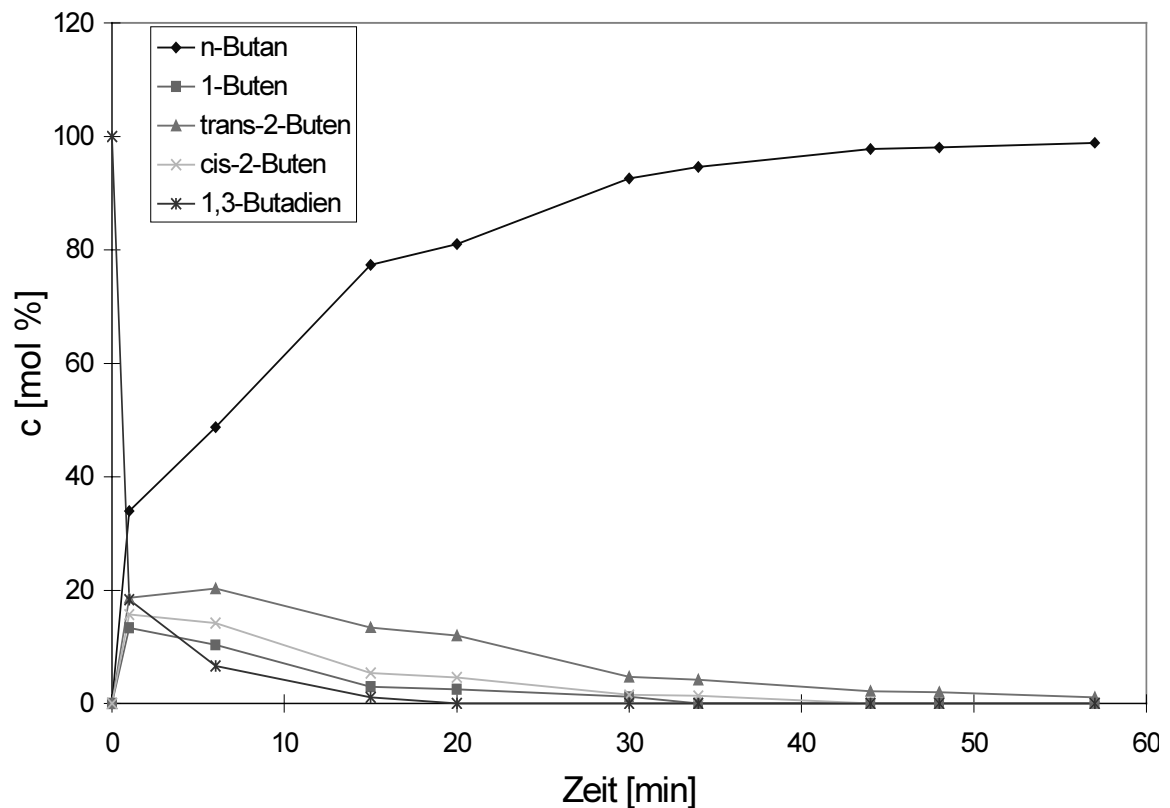


Abbildung 3-12: Konzentrationen bei der Hydrierung von 1,3-Butadien an unregelmäßig großen (7,5 – 20 nm) Pd - Partikeln

Vergleicht man dieses Diagramm mit dem vorherigen, so kann man einen ähnlichen Verlauf der Konzentrationskurven feststellen. Auch bei dieser Hydrierung entstehen alle Produkte von Beginn der Reaktion an. Ebenfalls ist hier das trans- zu cis-2-Butenverhältnis > 1 . Die Konzentration des n-Butans nimmt von Beginn an jedoch viel stärker zu als die der Butene. Bei einer Butankonzentration von 77,3 Prozent knickt die Kurve ab. Zu diesem Zeitpunkt sind nicht mehr genügend Edukte auf der Katalysatoroberfläche vorhanden, sodass äußere Transportvorgänge geschwindigkeitsbestimmend werden. Die Berechnung der Aktivität ergab einen TOF - Wert von $8,5 \text{ min}^{-1}$. Hydrierversuche an weiteren Katalysatoren dieser Art mit Metallbeladungen von einem Prozent zeigten keinen merklichen Umsatz der Edukte.

Abbildung 3-13 zeigt den Konzentrationsverlauf der Hydrierung von 1,3-Butadien an einem Katalysator, der mit 2,5 nm großen Pd-Clustern belegt wurde. Die Katalyse wurde bei 25°C , einem Eduktverhältnis Wasserstoff zu Butadien von 2 : 1, mit einer Beladung von 0,55 Prozent und einer Gasgeschwindigkeit von 160 ml pro Minute durchgeführt. Im Unterschied zu der zuerst vorgestellten Katalyse wies diese Membran einen 1,5 cm langen Riss auf. Dadurch strömte ein großer Teil der Gase durch den Riss und nicht durch die Poren der Membran. Dieser Sachverhalt erinnert an das Durchströmen von Gasen durch eine Katalysatorschüttung.

3 Katalytische Hydrierung von 1,3-Butadien

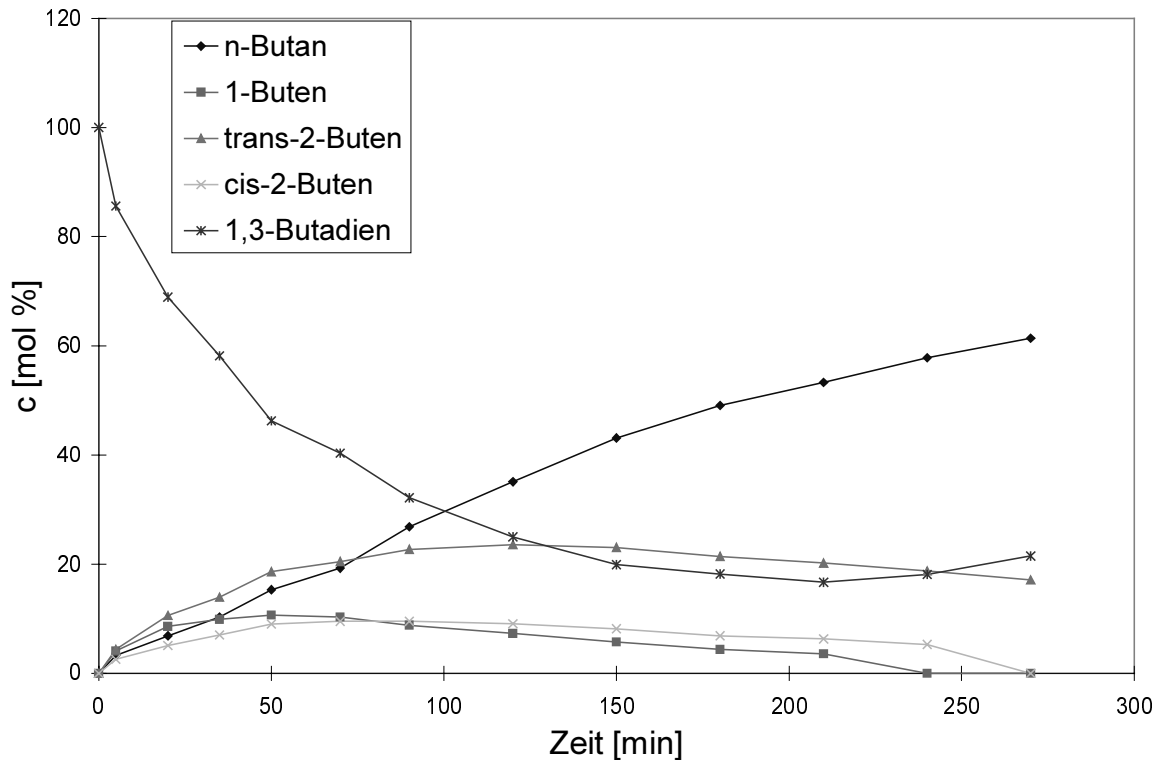


Abbildung 3-13: Konzentrationen bei der Hydrierung von 1,3-Butadien an einer gerissenen Pd - Membran

Wie man an den Konzentrationsverläufen erkennt, bilden sich wiederum alle Produkte von Beginn der Reaktion an. Jedoch ist zunächst trans-2-Buten und nicht n-Butan das Hauptprodukt. Wie man der Zeitachse entnehmen kann, findet die Umsetzung hier viel langsamer statt, bis sie schließlich nach 270 Minuten zum Erliegen kommt. Die errechnete Aktivität ist hierbei $5,4 \text{ min}^{-1}$. Dadurch, dass die Hauptgasmenge durch den Riss strömt und nicht durch die Poren, ist die Reaktion diffusionskontrolliert was zu einer Verringerung der Eduktkonzentration auf der Katalysatoroberfläche führt. Deshalb werden vermehrt Butene desorbiert, bevor sie zu Butan weiterreagieren. Dies deckt sich mit Daten aus der Literatur [31, 75].

Vergleicht man die Aktivität der hier verwendeten Katalysatoren mit Katalysatoren aus der Literatur ($16,9 \text{ min}^{-1}$ [75]), so kann man sagen, dass die Kombination von Aluminiumoxidmembranen mit Palladiumclustern (2,5 nm) zu einer ca. vierzigmal höheren Katalysatoraktivität führt. Die Aktivität des zweiten Palladiumkatalysators (7,5 – 20 nm) liegt in der selben Größenordnung wie die

der 3,15 nm bzw. 3,6 nm großen sieben und achtschaligen Palladiumcluster (Pd 7/8 Cluster).

In Tabelle 3-1 werden die experimentell erhaltenen Aktivitäten Literaturdaten gegenüber gestellt. Dabei wurden wie in der Literatur auch die experimentellen TOF - Werte auf den Umsatz von Butadien bezogen.

Tabelle 3-1: Vergleich der experimentell ermittelten Katalysatoraktivitäten mit Literaturdaten

Katalysator	Umsatz _{Butadien} [%]	Aktivität [min^{-1}]
Aluminiumoxidmembran mit 2,5 nm Pd-Clustern belegt	99,9	732
Aluminiumoxidmembran mit 7,5 – 20 nm großen Pd-Partikeln belegt	98,9	11
Pd 7/8 auf Al_2O_3 [75]	28,2	17
Pd auf SiO_2 [36]	-	504*

(*) Die von KRAUTH ET AL. [36] angegebene Aktivität von 504 min^{-1} wurde bei einem Verhältnis Wasserstoff / Butadien von 125 : 1 gemessen und ist deshalb nicht vergleichbar, denn wie zuvor schon erwähnt [34], ist die Reaktion stark von der Wasserstoffkonzentration auf der Katalysatoroberfläche abhängig. Außerdem wurde die Aktivität nur auf die Oberflächenatome bezogen und nicht auf die gesamte Katalysatormasse, was ebenfalls zu viel höheren TOF - Werten führt.

In weiteren Untersuchungen soll der Einfluss verschiedener Parameter auf die katalytische Hydrierung von 1,3-Butadien überprüft werden.

3.2.3 Einfluss des Gasvolumenstroms auf die Katalyse

Die bisher vorgestellten Katalysen wurden alle bei der selben Gasgeschwindigkeit durchgeführt. Hier soll nun der Einfluss einer verringerten und erhöhten Kontaktzeit zwischen Gas und Katalysator auf die Katalyse durch Variation des Gasvolumenstroms untersucht werden. In Abbildung 3-14 ist der Konzentrationsverlauf während der Katalyse an einem Palladiumkataly-

3 Katalytische Hydrierung von 1,3-Butadien

sator(2,5 nm) für eine Gasgeschwindigkeit von 80 ml pro Minute dargestellt. Die Reaktionstemperatur, das Eduktverhältnis und die Katalysatorbeladung entsprachen den Bedingungen der vorherigen Versuche.

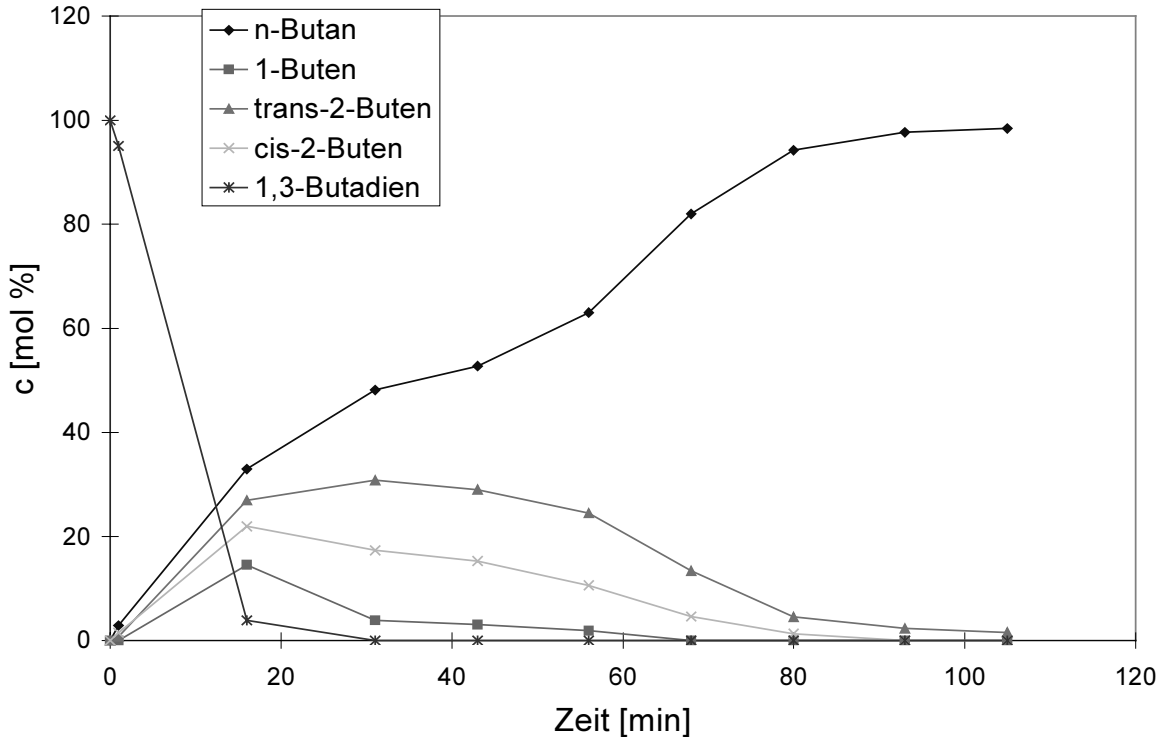


Abbildung 3-14: Konzentrationen bei der Hydrierung von 1,3-Butadien an einem Pd(2,5 nm) – Katalysator (Gasstrom 80ml / min)

Vergleicht man den Konzentrationsverlauf dieser Katalyse mit dem bei doppelter Gasgeschwindigkeit erhaltenen Verlauf (Abbildung 3-11), so kann man zwei Unterschiede feststellen.

Der erste Unterschied zeigt sich bei geringerer Gasgeschwindigkeit in einer höheren Selektivität bezüglich der Butene. Durch die Verringerung der Gasgeschwindigkeit wird weniger Wasserstoff an die Katalysatoroberfläche transportiert. Dadurch fehlt den Butenen partiell der Reaktionspartner, sodass sie schon vermehrt desorbiert werden, bevor sie mit weiterem Wasserstoff reagieren können.

3 Katalytische Hydrierung von 1,3-Butadien

Weiterhin erkennt man, dass die Hydrierung bei geringerer Gasgeschwindigkeit langsamer verläuft. Dies zeichnet sich in einer verringerten Aktivität ab. Die Aktivität (52 min^{-1}) ist hier 2,8 mal geringer als bei einer Katalyse, die bei einer doppelt so hohen Gasgeschwindigkeit durchgeführt wird.

Erhöht man die Gasgeschwindigkeit auf 360 ml pro Minute, so verändert sich die Selektivität bzw. die Aktivität in umgekehrter Richtung. Abbildung 3-15 zeigt den Konzentrationsverlauf für diese Katalyse. Mit Ausnahme der Gasgeschwindigkeit wurde die Katalyse an dem gleichen Katalysator unter den gleichen Bedingungen wie zuvor durchgeführt.

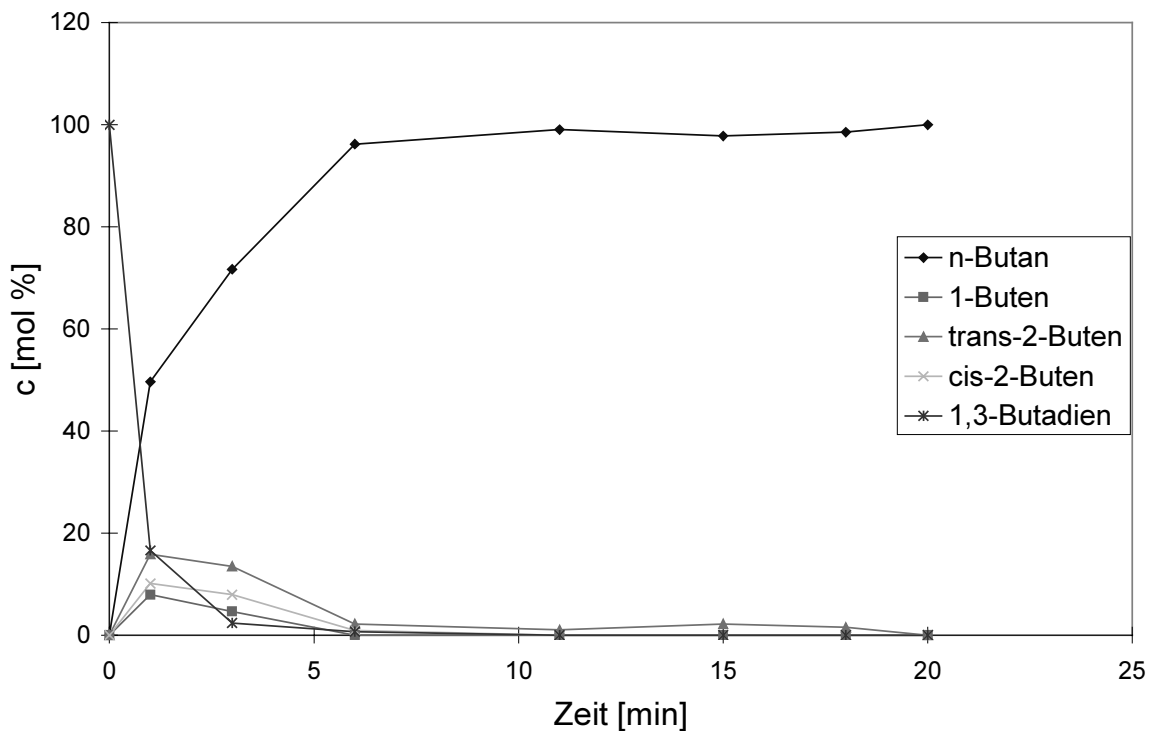


Abbildung 3-15: Konzentrationen bei der Hydrierung von 1,3-Butadien an einer Pd(2,5 nm) – Membran (Gasstrom 360 ml / min)

Wie man erkennt, nimmt die Selektivität bezüglich der Butene stark ab. Dies liegt an der höheren Wasserstoffkonzentration auf der Katalysatoroberfläche, sodass die Butene sofort zu n-Butan weiterreagieren, bevor sie von der Katalysatoroberfläche desorbieren. Außerdem sieht man, dass die Reaktion wesentlich schneller als zuvor verläuft und sich das gesamte Dien schon nach kurzer Zeit (6 min) zu Butan umgesetzt hat, was sich in einer 4,9 mal so hohen Aktivität (705 min^{-1}) widerspiegelt.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass niedrige Gasgeschwindigkeiten zu hohen Selektivitäten bezüglich der Butene führen und gleichzeitig eine Verringerung der Katalysatoraktivität bewirken. Bei hohen Gasgeschwindigkeiten wird dagegen die Bildung der Butene verringert, aber die Aktivität des Katalysators erhöht sich dabei um ein Vielfaches.

Aufgrund der geringen mechanischen Stabilität der Membranen konnte die Gasgeschwindigkeit nicht weiter erhöht werden.

3.2.4 Einfluss des Eduktverhältnisses auf die Katalyse

Basierend auf den Ergebnissen aus Kapitel 3.2.3, die einen Einfluss der lokalen Wasserstoffkonzentration an der Katalysatoroberfläche andeuten, wurde das Eduktverhältnis durch Zugabe unterschiedlicher Wasserstoffkonzentrationen variiert. Die folgenden Untersuchungen wurden bei 25 °C an einem Pd(2,5 nm)-Katalysator, mit einer Pd – Beladung von 0,33 Gew.%, durchgeführt. Die Gasgeschwindigkeit betrug bei allen folgenden Katalysen 160 ml pro Minute.

Das Ergebnis der Katalyse, die bei einem Ausgangseduktverhältnis Wasserstoff zu 1,3-Butadien von 4 : 1 durchgeführt wurde, ist in Abbildung 3-16 dargestellt.

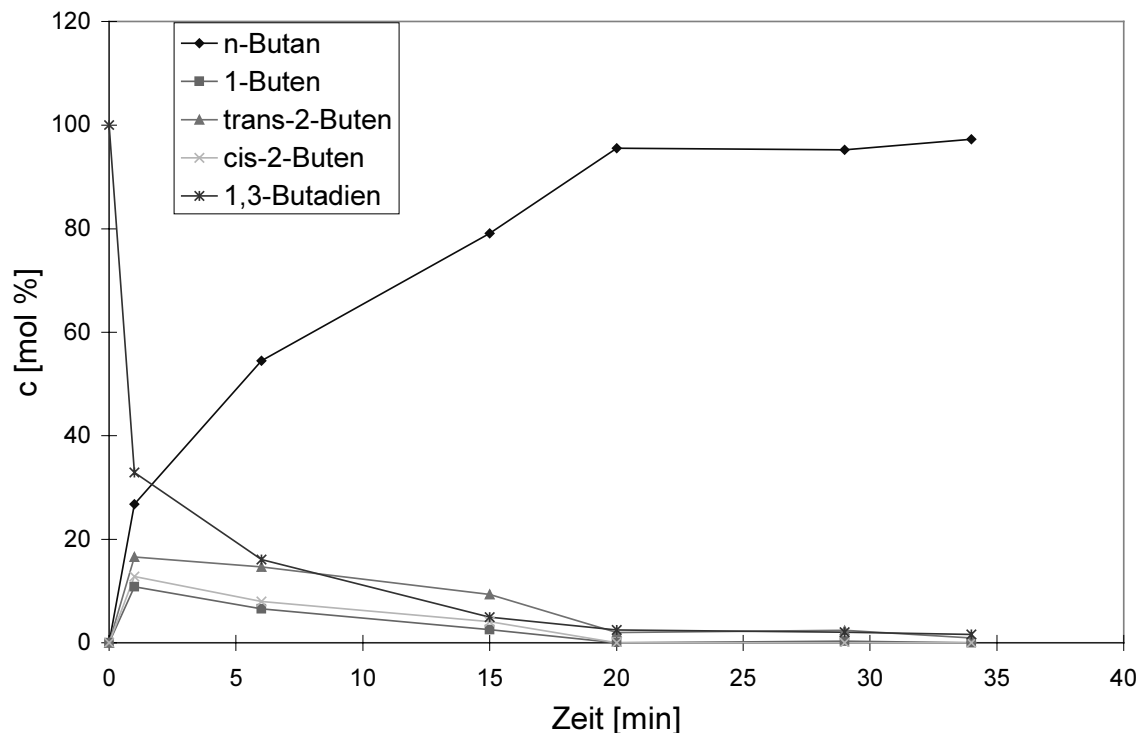


Abbildung 3-16: Konzentrationen bei der Hydrierung von 1,3-Butadien an Pd(2,5 nm)-Clustern bei einem Eduktverhältnis H_2 / Butadien von 4 : 1

Vergleicht man dieses Ergebnis mit dem der Katalyse, die bei einem Eduktverhältnis von 2 : 1 durchgeführt wurde (Abbildung 3-11), so erkennt man, dass eine Erhöhung der Wasserstoffkonzentration zu einer verringerten Butenselektivität führt. Dies bedeutet, dass die Hydrierung an der Katalysatoroberfläche nun beschleunigt abläuft, wie in Kapitel 3.2.2 und in der Literatur [34] ebenfalls festgestellt wurde. Besonders das durch 1,2-Addition gebildete 1-Buten reagiert bei hohen Wasserstoffkonzentrationen sofort zu n-Butan weiter, was man aus seiner sehr geringen Konzentration während der gesamten Katalyse schließen kann. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit Literaturdaten [75].

Die Bestimmung der Aktivität führte zu einem niedrigeren Wert (126 min^{-1}) als bei der Katalyse mit geringerer Wasserstoffkonzentration im Ausgangsgasgemisch (145 min^{-1}). Dadurch, dass die Reaktion an der Katalysatoroberfläche schneller abläuft und im Hauptgasstrom die Konzentration an Butadien beinahe nur noch halb so groß ist wie zuvor, ist die

3 Katalytische Hydrierung von 1,3-Butadien

Katalysatoroberfläche nicht mehr völlig von dem Dien bedeckt. Deshalb wird die Aktivität des Katalysators hier nun anders als bei einem Eduktverhältnis Wasserstoff zu 1,3-Butadien von 2 : 1 auch von äußeren Transportvorgängen bezüglich des Butadiens bestimmt.

Bei der nächsten Katalyse, bei der ein Ausgangseduktverhältnis Wasserstoff zu Butadien von 6 : 1 eingestellt wurde, sollte untersucht werden, ob sich dieser Trend weiter fortsetzt. Die Hydrierung wurde an der selben Membran und unter den gleichen Bedingungen wie zuvor durchgeführt. In Abbildung 3-17 wird das Ergebnis dieser Hydrierung gezeigt.

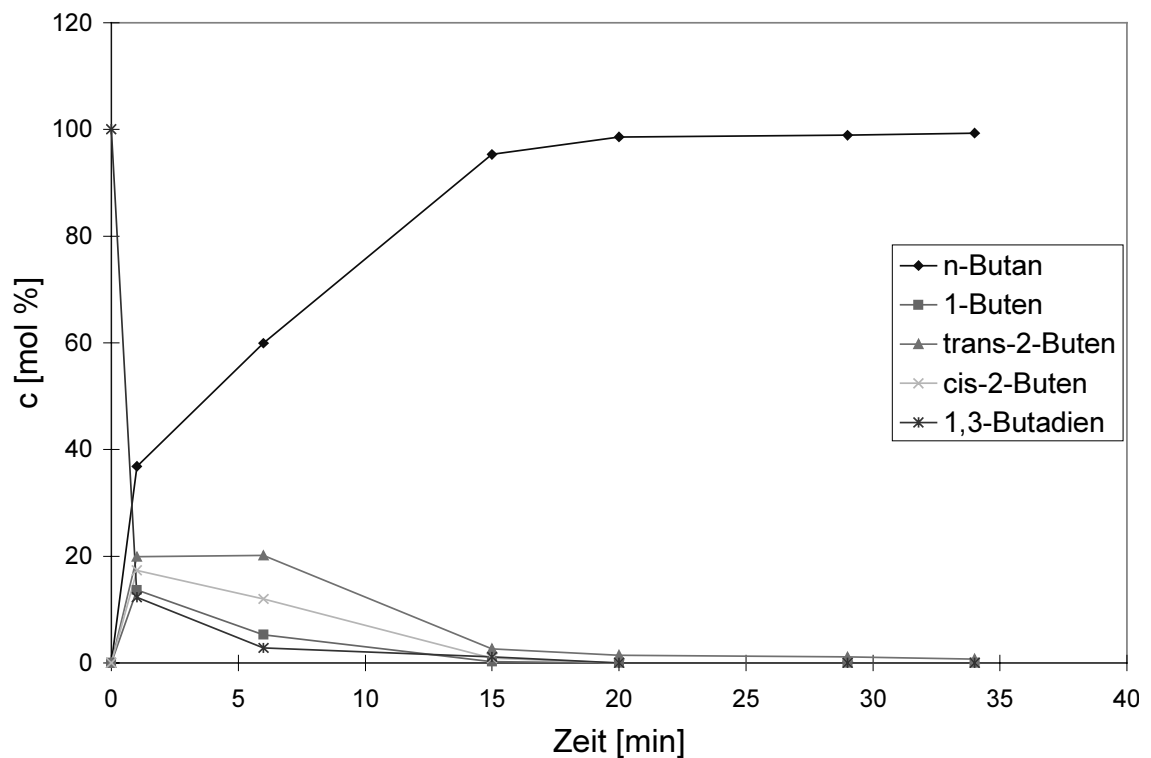


Abbildung 3-17: Konzentrationen bei der Hydrierung von 1,3-Butadien an Pd(2,5 nm)-Clustern bei einem Eduktverhältnis H_2 / Butadien von 6 : 1

Der Konzentrationsverlauf in Abbildung 3-17 ähnelt dem der Abbildung 3-16. Die Bildung des Butans erfolgt jedoch noch schneller als zuvor, wie durch die weitere Wasserstoffkonzentrationserhöhung zu erwarten war [34]. Die Aktivität des Katalysators nahm weiter ab (120 min^{-1}). Dies liegt wiederum an den weiter oben angeführten Gründen.

Man kann zusammenfassend feststellen, dass eine Erhöhung der Wasserstoffkonzentration im Ausgangsgasgemisch zu einer schnelleren n-Butanbildung an der Katalysatoroberfläche führt. Diese führt, anders als in Kapitel 3.2.3, aber nicht zu einer höheren Katalysatoraktivität, da nun nicht mehr schnell genug das Dien aus dem Hauptgasstrom nachgeliefert wird und somit in Summe die Aktivität sinkt.

Eine erhöhte Wasserstoffkonzentration führt weiterhin zu einer Verringerung der Butenselektivität, was aus der Literatur schon länger bekannt ist [31, 75]. Hohe Butenausbeuten erhält man danach erst unterhalb eines Verhältnis von Wasserstoff zu Butadien von < 1 . Welches Buten als Hauptprodukt dabei entsteht, hängt von der Wahl der Katalyseparameter ab. Eine Selektivitätsveränderung kann weiterhin durch Modifikationen der Palladiumoberfläche mit unterschiedlichen Liganden erreicht werden [76]. In der Industrie werden unter anderem die Oberflächen von Palladiumkatalysatoren zur Steigerung der Selektivität mit Chinolin modifiziert [77].

3.2.5 Einfluss der Partikelgröße auf die Katalyse

Wie in den Grundlagen beschrieben, findet die Katalyse nur an der Katalysatoroberfläche statt. Da das Verhältnis Oberfläche zu Volumen mit Verringerung der Partikelgröße ansteigt, sollte die Größe der Katalysatorteilchen einen Einfluss auf die Katalyse zeigen.

Dieser Einfluss wurde an Katalysatoren, die mit Palladiumpartikel der Größe von 2,5 nm, 5,1 nm und 9,8 nm belegt waren, untersucht. Die Palladiumbeladung betrug dabei ca. 0,4 Gew.%. Die Hydrierungen wurden bei 25 °C, einer Gasgeschwindigkeit von 160 ml pro Minute und mit einem Eduktverhältnis von Wasserstoff zu 1,3-Butadien von 2 : 1 durchgeführt. In Abbildung 3-18 ist der Konzentrationsverlauf für die Katalyse an 5,1 nm großen Palladiumpartikeln dargestellt.

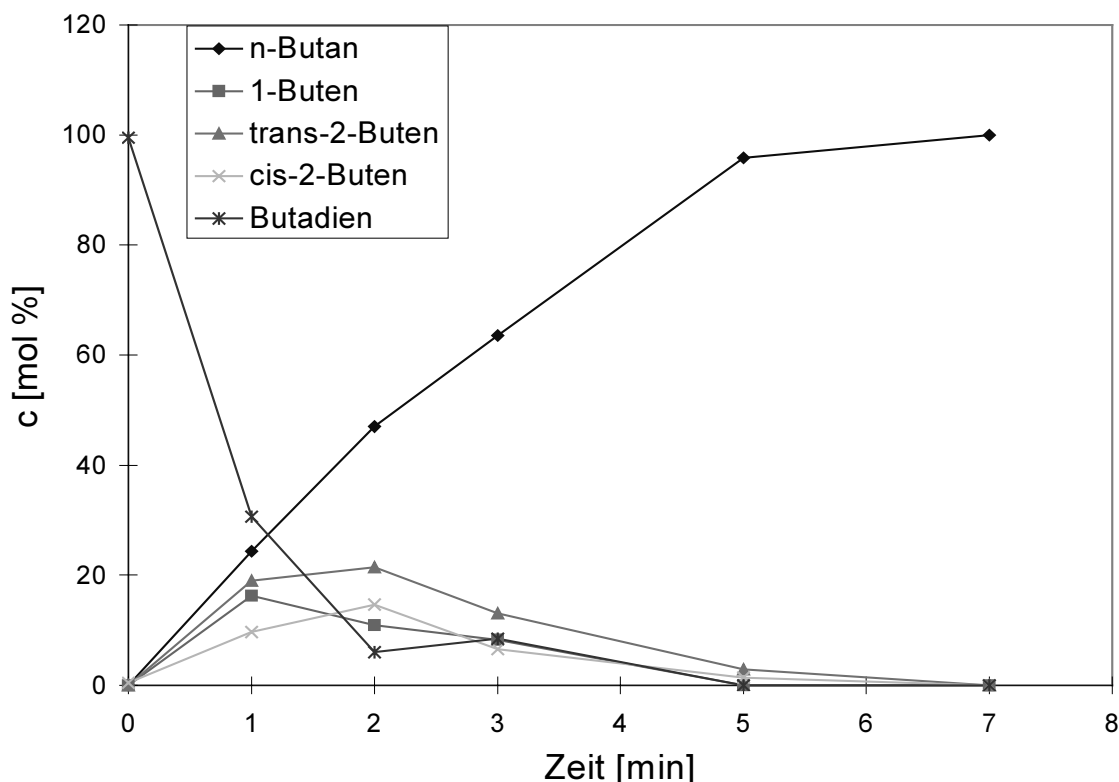


Abbildung 3-18: Konzentrationen bei der Hydrierung von 1,3-Butadien an Pd(5,1 nm)- Partikeln

Die hier beobachtete Selektivität bezüglich der Butene ähnelt der bei der Katalyse an 2,5 nm großen Pd-Partikeln (siehe Abbildung 3-11; TOF = 145 min^{-1}). Die Bildung von n-Butan erfolgt jedoch viel schneller (TOF = 492 min^{-1}) als an den kleinere Pd-Partikeln. Dies war zunächst nicht zu erwarten, da an kleineren Partikeln die Katalyse schneller ablaufen sollte [24, 63, 64]. Die Herstellung der 5,1 nm großen Palladiumpartikel erfolgte durch Calcinierung einer mit PdDDSiMe(OMe)_2 belegten Membran bei 400°C . Bei diesen hohen Temperaturen werden die Liganden, die sich auf der Palladiumoberfläche befinden, thermisch zersetzt [78]. Man kann daher annehmen, dass sich an solchen "ligandfreien" Oberflächen nun mehr freie aktive Zentren befinden und die Adsorption der Reaktanden sterisch weniger behindert wird, was letztlich zu einer Aktivitätssteigerung führt. Eine Vergrößerung des Teilchendurchmessers durch Calcinieren des Katalysators bei noch höheren Temperaturen sollte dann aufgrund der Verringerung der Katalysatoroberfläche zu einer verringerten Aktivität führen. Abbildung 3-19

3 Katalytische Hydrierung von 1,3-Butadien

zeigt das Ergebnis einer Katalyse, die an einer bei 700 °C calcinierten Aluminiumoxidmembran durchgeführt wurde, die mit 9,8 nm großen Pd-Partikeln belegt war.

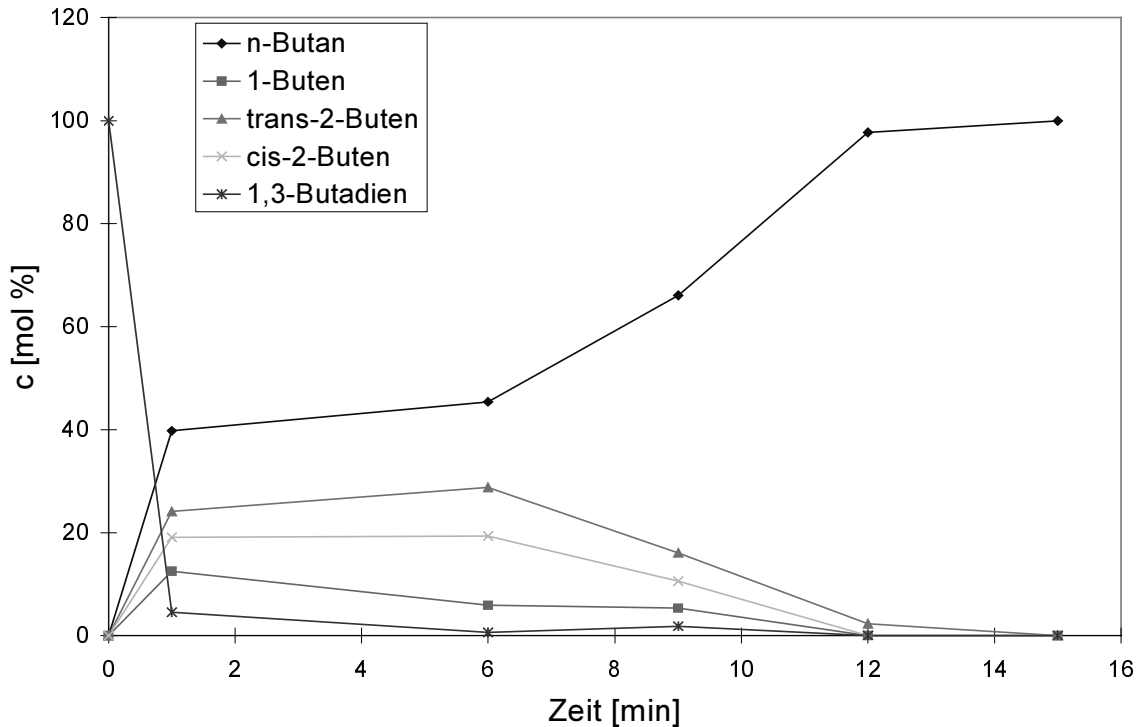


Abbildung 3-19: Konzentrationen bei der Hydrierung von 1,3-Butadien an Pd(9,8 nm)- Partikeln

Der Konzentrationsverlauf der Butene ist bei dieser Katalyse ähnlich wie bei den zuletzt vorgestellten Hydrierungen. Die Verdoppelung des Durchmessers der Palladiumpartikel bewirkt eine langsamere Bildung von n-Butan. Für diese Katalyse ergab sich eine 3,3 mal geringere Aktivität (148 min^{-1}) im Vergleich zu der zuletzt vorgestellten Katalyse. Dies bestätigt den literaturbekannten [18, 24, 63, 64] Zusammenhang zwischen der Katalysatorpartikelgröße und der Katalysatoraktivität.

Fasst man die letzten Ergebnisse zusammen, so kann man festhalten, dass die thermische Zersetzung der Liganden auf der Katalysatoroberfläche dann zu einer Aktivitätserhöhung führt, wenn sie bei möglichst niedrigen Temperaturen stattfindet. Bei hohen Temperaturen nimmt der Teilchendurchmesser zu, was zu einer Verringerung der Katalysatoraktivität führt.

3.2.6 Bestimmung der Aktivierungsenergie und des Einflusses der Temperatur auf die Hydrierung von 1,3-Butadien an Palladium-Aluminiumoxidmembran-Katalysatoren

Um die Aktivierungsenergie der Hydrierung von 1,3-Butadien an Palladium-Aluminiumoxidmembran-Katalysatoren zu bestimmen, wurde die Katalyse bei vier unterschiedlichen Temperaturen bei einer Gasgeschwindigkeit von 160 ml pro Minute, bei einem Eduktverhältnis Wasserstoff zu Butadien von 2 : 1 an Pd(2,5 nm)-Katalysatoren durchgeführt. Die Palladiumbeladung betrug ca. 0,4 Gew.%.

Tabelle 3-2 fasst die Ergebnisse dieser Katalysen zusammen.

Tabelle 3-2: Vergleich der Katalysatoraktivitäten bei unterschiedlichen Temperaturen

Temperatur [°C]	1/T [K ⁻¹]	TOF [min ⁻¹]	ln TOF
25	0,003356	296	5,691
60	0,003003	436	6,078
85	0,002793	555	6,318
110	0,002611	659	6,491

Die TOF - Werte wurden aus den Produktkonzentrationen zu Beginn der Katalyse (nach 1 min) ermittelt, weil dort äußere Transportvorgänge einen geringeren Einfluss auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit ausüben. Ein Beleg dafür ist die auf diese Weise berechnete Aktivität, die doppelt so hoch ist wie die aus Abbildung 3-11 (bei 28 min) ermittelte Aktivität.

Wie man aus Tabelle 3-2 entnehmen kann, nimmt die Katalysatoraktivität mit steigender Temperatur bis zu einem Faktor von 2,2 bei 110 °C zu.

Nach Arrhenius hängt die Reaktionsgeschwindigkeit wie folgt von der Temperatur ab:

$$\ln TOF = \ln A - \frac{E_A}{R \cdot T} \quad (3.3)$$

EA = Aktivierungsenergie
A = präexponentieller Faktor
T = Temperatur
R = Allgemeine Gaskonstante
TOF = Reaktionsgeschwindigkeit

Danach erhält man eine Gerade, aus deren Steigung man die Aktivierungsenergie erhält, wenn man $\ln TOF$ gegen $1/T$ aufträgt. Im Diagramm 3-2 werden diese Werte aus Tabelle 3-2 gegeneinander aufgetragen.

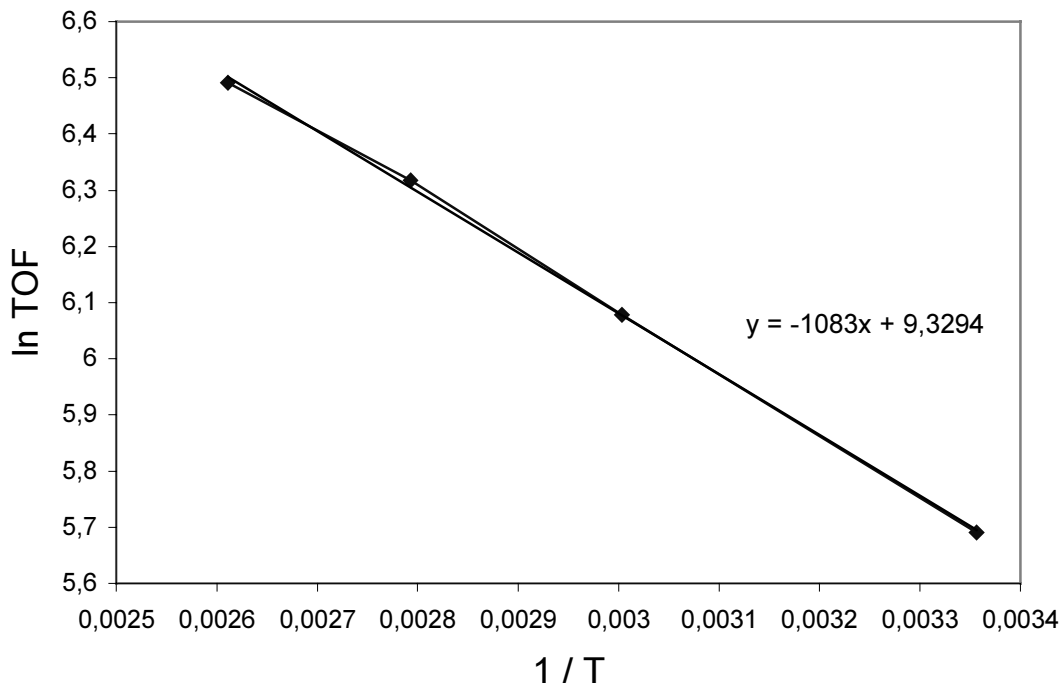


Diagramm 3-2: Auftragung der TOF – Werte gegen $1/T$

Die Berechnung der Aktivierungsenergie für die Hydrierung von 1,3-Butadien an 2,5 nm großen Pd-Clustern ergab einen Wert von 9,01 kJ / mol. Vergleicht man diese Aktivierungsenergie mit Literaturdaten (84 kJ / mol [36]; 44,1 kJ / mol [32]), so muss man feststellen, dass hier nicht die reine Aktivierungsenergie der Hydrierung von 1,3-Butadien an Pd-Clustern gemessen wurde. Die Reaktion ist

schon bei Raumtemperatur so schnell, dass äußere Transportvorgänge geschwindigkeitsbestimmend sind. Aus apparativen Gründen konnte die Katalyse jedoch nicht bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden. Deshalb konnte die tatsächliche Aktivierungsenergie hier nicht bestimmt werden.

3.3 Katalytische Hydrierung von 1,3-Butadien an Platinnanopartikeln in Aluminiumoxidmembranen

3.3.1 Charakterisierung der hergestellten Platin-Aluminiumoxid-membran-Katalysatoren

Die verwendeten Platin-Katalysatoren wurden mittels zweier unterschiedlicher Verfahren hergestellt. Im ersten Verfahren wurden die Aluminiumoxidmembranen mit einem Alkoxysilylamin derivatisiert. Anschließend erfolgte die Immobilisierung der Platincluster durch Einbringen geeigneter Clusterlösungen im Vakuum. Beim zweiten Verfahren wurde Tetraamminplatin(II)nitrat in den Poren einer Aluminiumoxidmembran thermisch zersetzt.

Um Katalysatoren nach dem ersten Verfahren zu erzeugen, müssen zunächst die OH-Gruppen der Membranoberfläche modifiziert werden. Wie zuvor schon erwähnt, geschieht dies über eine Kondensationsreaktion mit Alkoxysilylaminen [3, 4, 20, 65 - 69]. Abbildung 3-20 zeigt die schematische Darstellung der Derivatisierung der Membranoberfläche.

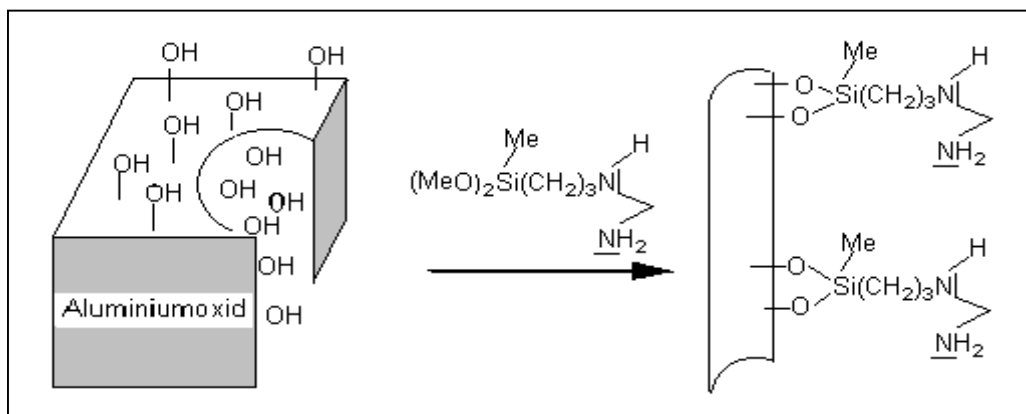


Abbildung 3-20: Schematische Darstellung der Derivatisierung der Porenwände mit AAMSi

Das hier verwendete N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl-methyldimethoxysilan (AAMSi) besitzt zwei Methoxygruppen. Dadurch neigt dieses Molekül weniger zur Polymerisation untereinander als Trialkoxysilylamine. Weiterhin verfügt es über zwei Aminofunktionen, was für die anschließende Immobilisierung der Cluster an den Porenwänden von Vorteil ist, da jedes Molekül über zwei Koordinationsstellen verfügt.

Die Charakterisierung der derivatisierten Membran erfolgte IR – spektroskopisch. Die derivatisierte Membran zeigte im Vergleich zu einer nicht derivatisierten Membran zwei Absorptionsbanden bei 2965 (w) und 2940 (w) cm^{-1} , welche von den CH_2 - und CH_3 -Gruppen hervorgerufen werden [73]. Die erwarteten NH -, bzw. NH_2 - ($3500 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ [73]) und die Al-O-Si - ($1100 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ [79]) Absorptionsbanden konnten nicht beobachtet werden. Diese sind einerseits zu schwach und andererseits werden sie durch die starke Eigenabsorption der Membran überdeckt.

Nach der Derivatisierung erfolgte die Immobilisierung der Cluster an den Porenwänden. Die Fixierung der Cluster an den Porenwänden findet durch „Selbstorganisation“ der Teilchen statt. Hierbei kommt es zur Komplexbildung zwischen dem Metall und dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs [27, 65, 66]. Abbildung 3-21 zeigt ein Schema zur Immobilisierung der Cluster an einer derivatisierten Porenwand.

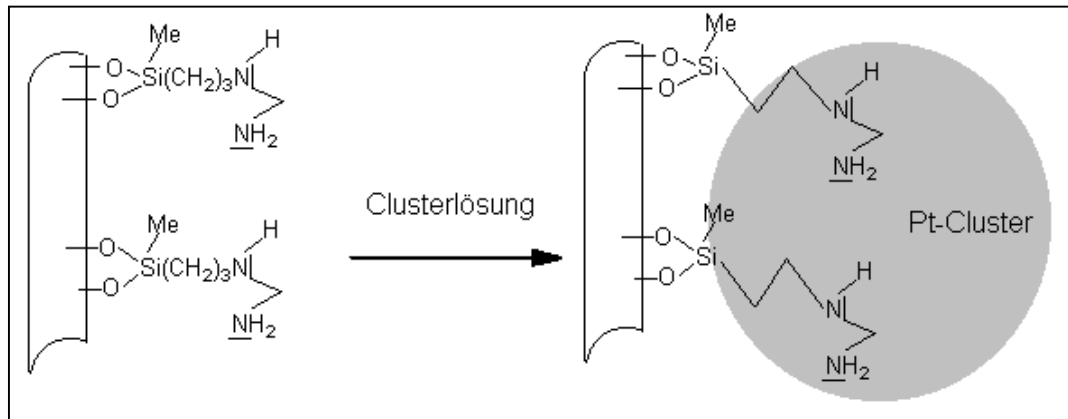


Abbildung 3-21: Schema zur Immobilisierung eines Clusters an einer Porenwand

Die Charakterisierung der mit Platinclustern belegten Aluminiumoxidmembran erfolgte durch Auswertung von TEM - Aufnahmen. Abbildung 3-22 zeigt eine TEM - Aufnahme einer mit AAMSi derivatisierten Membran, die mit unstabilisierten¹ Pt-Clustern (2 nm) belegt ist.

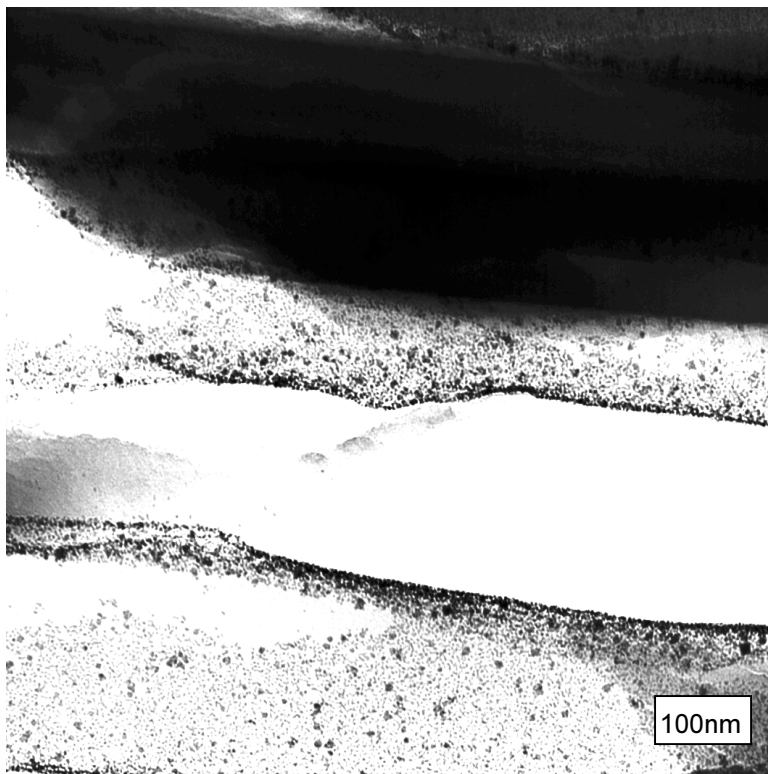


Abbildung 3-22: TEM – Aufnahme einer mit AAMSi derivatisierten und mit unstabilisierten Pt(2 nm)-Clustern belegten Aluminiumoxidmembran

¹ Unter „unstabilisiert“ werden in diesem Zusammenhang Kolloide bezeichnet, die ohne zusätzliche Liganden direkt aus der Reaktionslösung verwendet werden. Sie sind selbstverständlich mit einer schwach koordinierenden Hülle aus verschiedenen Ionen umgeben.

Dieses Bild zeigt einen 97000-fach vergrößerten $700 \times 800 \text{ nm}^2$ großen Ausschnitt der Membran. Am unteren Bildrand ist ein halbrunder Teil einer Pore zu erkennen. Wie man sieht, ist die Porenwand über den gesamten Bereich gleichmäßig mit Platinclustern belegt. Die überwiegende Zahl der Cluster ist unter Erhaltung ihrer ursprünglichen Größe, wie Auswertungen an höher aufgelösten Bildern ergaben, einzeln fixiert. Man erkennt aber auch größere Ansammlungen von Clustern. An der oberen und unteren Seite dieser Pore befinden sich scheinbar mehr Cluster als in der Mitte der Porenwand. In diesem Bereich werden jedoch nur auf Grund der Krümmung der Pore mehrere Cluster übereinander abgebildet.

Um den Unterschied zwischen unstabilisierten und stabilisierten Clustern bei der Katalyse zu untersuchen, wurde nach der oben beschriebenen Methode ein Katalysator hergestellt, der mit 1,10-Phenantrolin-4,7-Bis(diphenyl-4-sulfonsäure) [Phen*] stabilisierten Platinclustern belegt war. Abbildung 3-23 zeigt einen 73000-fach vergrößerten $940 \times 1080 \text{ nm}^2$ großen Ausschnitt dieser Membran.

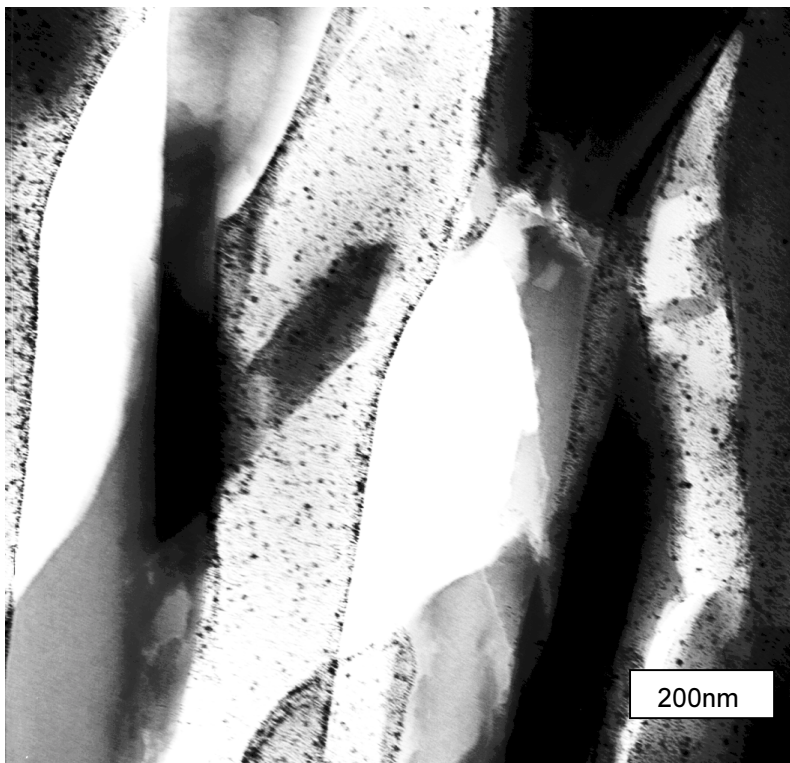


Abbildung 3-23: TEM – Aufnahme einer mit AAMSi derivatisierten und mit stabilisierten Pt(2 nm)-Clustern belegten Aluminiumoxidmembran

In diesem Bild sind einige Poren durch das Zerschneiden zerbrochen. In der Mitte erkennt man jedoch eine senkrecht verlaufende Pore, die sehr gleichmäßig mit Platinclustern belegt ist. Vergleicht man dieses Bild mit dem vorherigen, so sieht man, dass die Poren wiederum mit kleinen und größeren Teilchen belegt sind. Dies ist wichtig, da nur der Einfluss des Liganden bei ansonsten gleichen Bedingungen untersucht werden sollte.

Wie zuvor bei der Herstellung der Palladiumkatalysatoren wurde auch bei der Herstellung von Platinkatalysatoren auf die Methode von OETELAAR ET AL. [30] zur einfacheren und preiswerteren Herstellung von Katalysatoren zurückgegriffen.

Zu diesem Zweck wurde eine Aluminiumoxidmembran mit einer 1,3 prozentigen Tetraamminplatin(II)nitrat – Lösung im Vakuum gefüllt und anschließend bei 320 °C getempert. Abbildung 3-24 zeigt die TEM - Aufnahme dieser Membran.

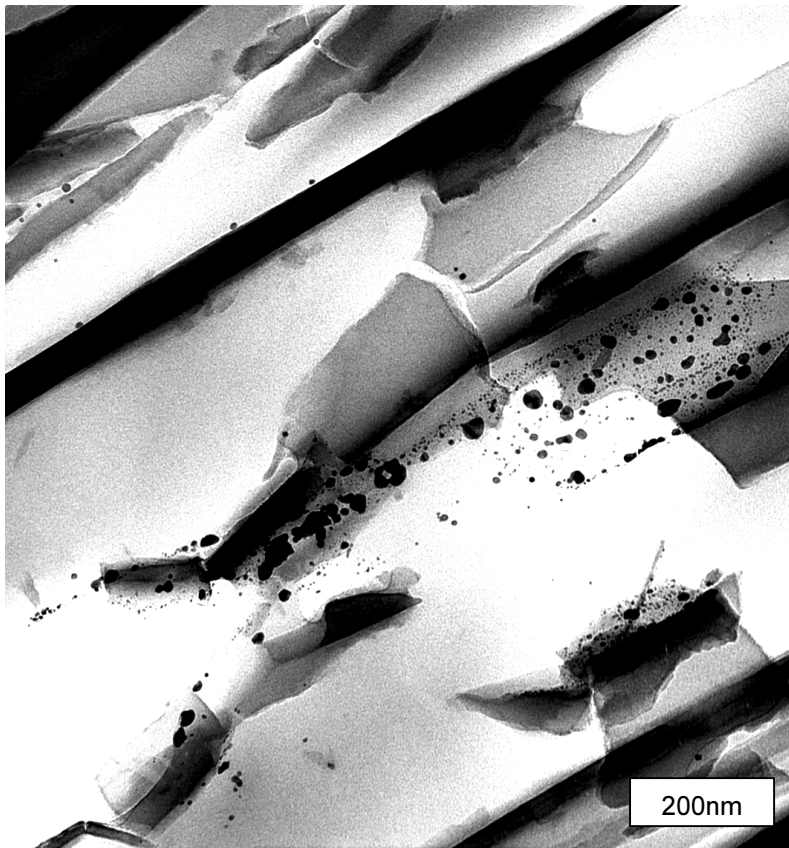


Abbildung 3-24: TEM – Aufnahme einer Aluminiumoxidmembran, die mit einer 1,3 prozentigen $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ – Lösung gefüllt und bei 320 °C getempert wurde

In diesem 75000-fach vergrößerten 750 x 850 nm² großen Ausschnitt der Membran ist ein diagonal verlaufendes Porenbruchstück zu erkennen. Die Pore ist mit vielen kleinen ca. 3,5 nm großen und mit einigen bis zu 40 nm großen Partikeln belegt.

Um den Anteil der großen Partikel zu verringern, wurde eine weitere Aluminiumoxidmembran mit einer nur 0,33 prozentigen Tetraamminplatin(II)nitrat – Lösung gefüllt und getempert. Abbildung 3-25 zeigt ein bei einer 95000 fachen Vergrößerung aufgenommenes TEM – Bild dieser Membran.

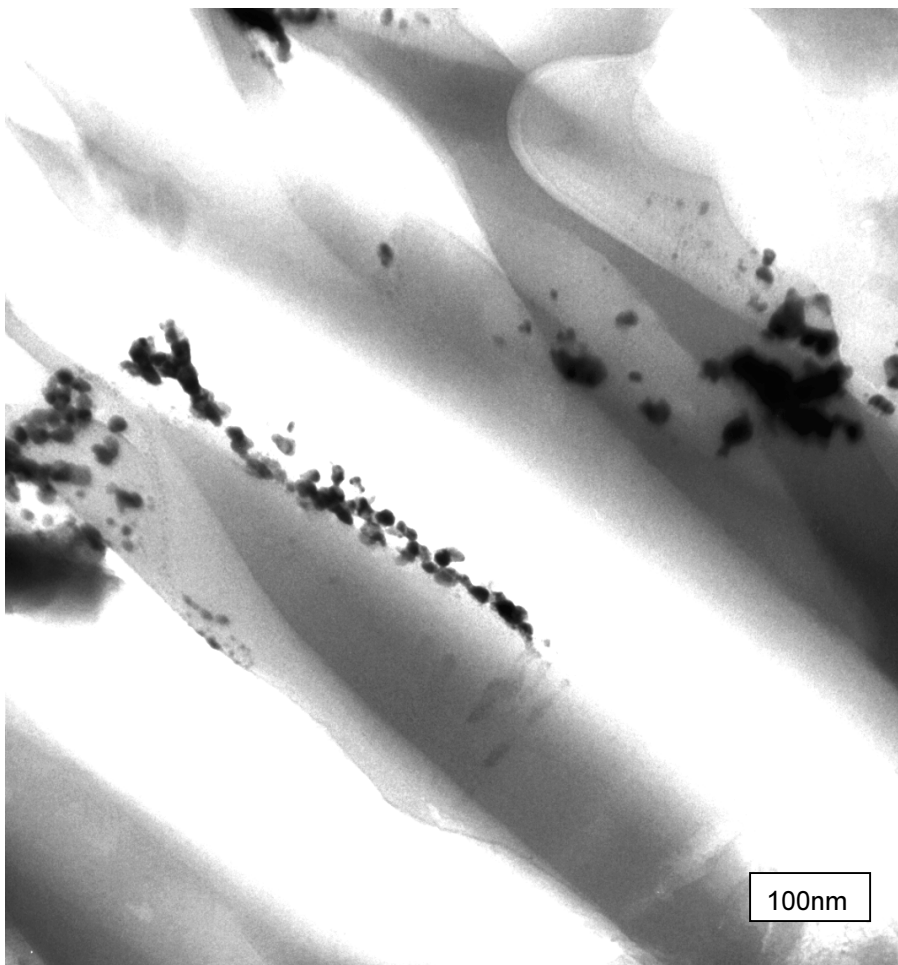


Abbildung 3-25: TEM – Aufnahme einer Aluminiumoxidmembran, die mit einer 0,33 prozentigen $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ – Lösung einmal gefüllt und bei 320 °C getempert wurde

In diesem 2,0 x 1,7 µm² großen Ausschnitt der Membran sind die ca. 3,5 nm großen Partikel nur schwer zu erkennen. Gut zu identifizieren sind aber einige

Ansammlungen von ca. 20 nm großen Partikeln. Die Porenwände sind jedoch über weite Flächen nicht von Platinpartikeln bedeckt.

Um einen höheren Bedeckungsgrad zu erzielen, wurden weitere Katalysatoren hergestellt, die zwei-, drei-, vier-, fünf- und siebenmal mit einer 0,33 prozentigen Tetraamminplatin(II)nitrat – Lösung gefüllt und bei 320 °C getempert wurden. Dabei wurde festgestellt, dass sich der Bedeckungsgrad zwar mit jedem Füllvorgang erhöht, aber der Teilchendurchmesser ebenfalls stark ansteigt. Zur Verdeutlichung dieses Sachverhalts zeigt Abbildung 3-26 die TEM – Aufnahme einer fünffach gefüllten und getemperten Membran.

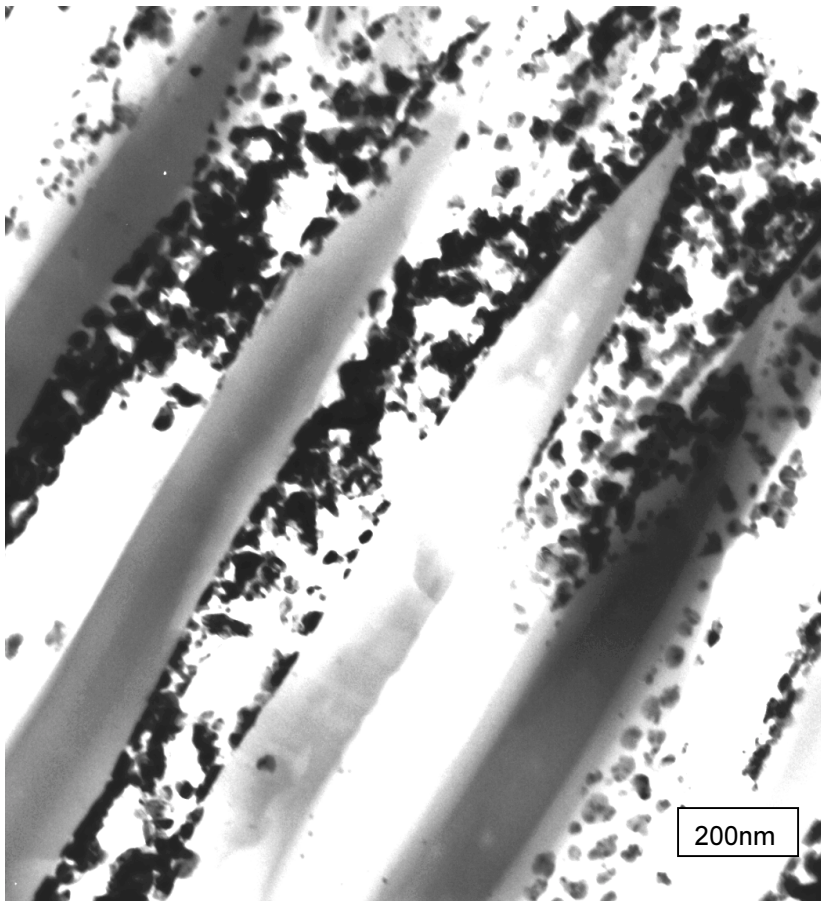


Abbildung 3-26: TEM – Aufnahme einer Aluminiumoxidmembran, die mit einer 0,33 prozentigen $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ – Lösung fünfmal gefüllt und bei 320 °C getempert wurde

Dieses Bild zeigt einen $1,3 \times 1,5 \mu\text{m}^2$ großen und 55000-fach vergrößerten Ausschnitt dieser Membran. Die Poren weisen einen hohen Bedeckungsgrad auf. Die meisten Partikel sind 30 nm und größer.

Füllt man die Membranen noch häufiger, so bildet sich an der Membranoberfläche eine Sperrschicht aus Platinpartikeln, welche die Poreneingänge verstopfen. Zu gleichen Ergebnissen gelangt man, wenn man höher konzentrierte Tetraamminplatin(II)nitrat – Lösungen verwendet. Da die Poren von außen nach innen eine geringere Bedeckung aufweisen, wurde in den nächsten Versuchen der Einfluss der Füllungszeit auf die Eindringtiefe der Platinpartikel untersucht. Dazu wurde die Füllungsdauer zwischen einer und acht Stunden im Abstand von einer Stunde variiert. Dabei wurde keine Abhängigkeit der Eindringtiefe der Partikel in die Membran beobachtet. Weiterhin zeigte die Füllungsdauer keinen Einfluss auf den Bedeckungsgrad der Porenwände oder auf die Größe der Platinpartikel.

Der Einfluss der Temperatur auf die Partikelgröße wurde hier nicht untersucht, da wie in den Versuchen zur Herstellung von Palladiumkatalysatoren gezeigt werden konnte, eine Temperaturerhöhung zu größeren Partikeln führt.

Abschließend kann festgestellt werden, dass man eine gute Belegung der Porenwände mit möglichst kleinen Partikel dann erreicht, wenn man eine Membran nur einmal mit einer nicht zu konzentrierten Tetraamminplatin(II)nitrat – Lösung füllt und bei niedrigen Temperaturen tempert.

3.3.2 Vergleichende Betrachtung der Katalyseergebnisse von verschiedenen Platin-Aluminiumoxidmembran-Katalysatoren

Die Hydrierung von 1,3-Butadien an Platinkatalysatoren wurde zuerst an einer Aluminiumoxidmembran, die zunächst mit AAMSi derivatisiert und anschließend mit unstabilisierten Platinclustern (2 nm) belegt wurde, untersucht. Die Katalyse wurde bei 25 °C, einem Eduktverhältnis Wasserstoff zu 1,3-Butadien von 2 : 1 und einer Gasgeschwindigkeit von 160 ml pro Minute durchgeführt. Die

Membran war mit 0,75 Gew.% Platin beladen. Den Konzentrationsverlauf dieser Katalyse gibt Abbildung 3-27 wieder.

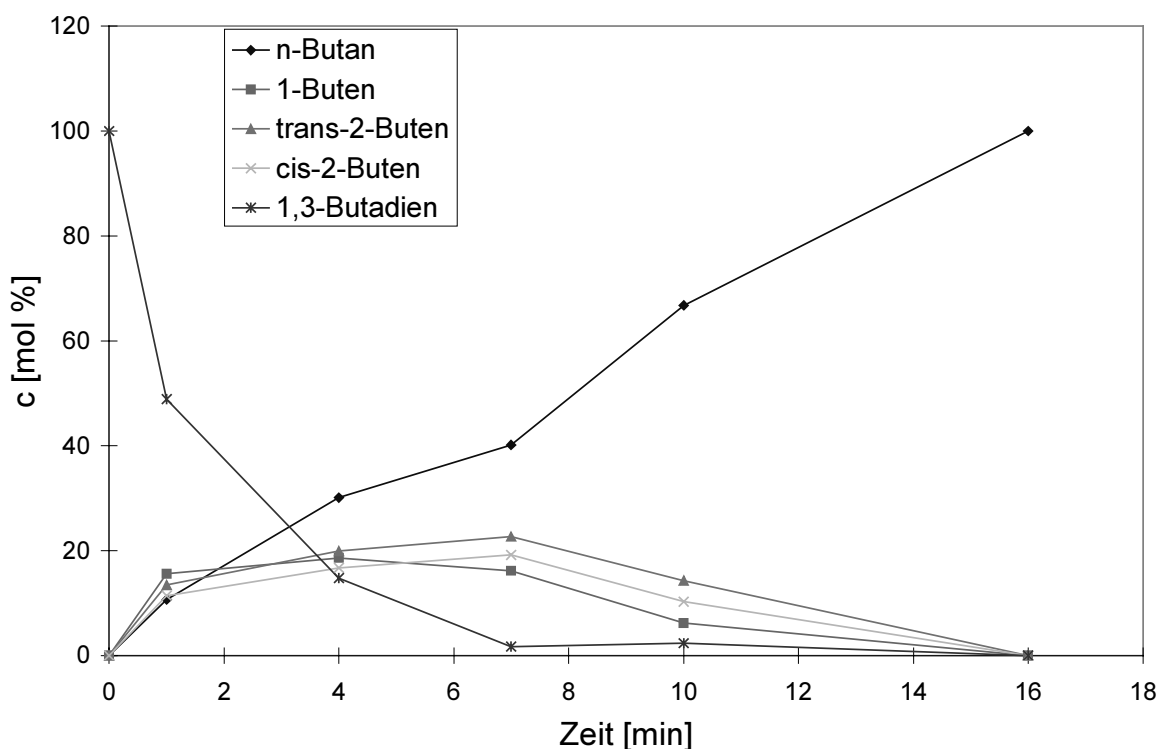


Abbildung 3-27: Konzentrationen bei der Hydrierung von 1,3-Butadien an unstabilisierten Pt(2 nm)-Clustern

Zu Beginn der Katalyse werden alle Produkte zu annähernd gleichen Teilen gebildet. Erst nach drei Minuten entsteht aus den Butenen im zunehmendem Maße n-Butan als Hauptprodukt. Nach sieben Minuten ist beinahe das gesamte 1,3-Butadien umgesetzt, sodass sich keine neuen Butene mehr bilden können und somit ihre Konzentration durch die weitere Bildung von n-Butan abnimmt. Wie aus der Literatur bekannt ist [32 - 34, 68], sind Platinkatalysatoren im Gegensatz zu Palladiumkatalysatoren nicht in der Lage, das $C_4H_7(ads)$ -Molekül in der konformationsstabilen π -allylischen Form zu stabilisieren, sodass hier nicht das trans-2- Buten bevorzugt gebildet wird.

Die Berechnung der Katalysatoraktivität ergab einen TOF - Wert von 116 min^{-1} .

Nach MAIHACK [76] üben Liganden, welche die Metalloberfläche bedecken, einen Einfluss auf die Katalyse aus. Zum einen können sie eine

3 Katalytische Hydrierung von 1,3-Butadien

Selektivitätssteigerung bewirken, zum anderen senken sie meist die Katalysatoraktivität. Dieser Sachverhalt wurde an einem Pt-Katalysator, der mit Phen* stabilisierten Pt(2 nm)-Clustern belegt war und eine Beladung von 0,75 Gew.% aufwies, untersucht. Die Katalyse wurde bei 25 °C, bei einem Eduktverhältnis Wasserstoff zu 1,3-Butadien von 2 : 1 und einer Gasgeschwindigkeit von 160 ml pro Minute durchgeführt. Das Ergebnis dieser Katalyse zeigt Abbildung 3-28.

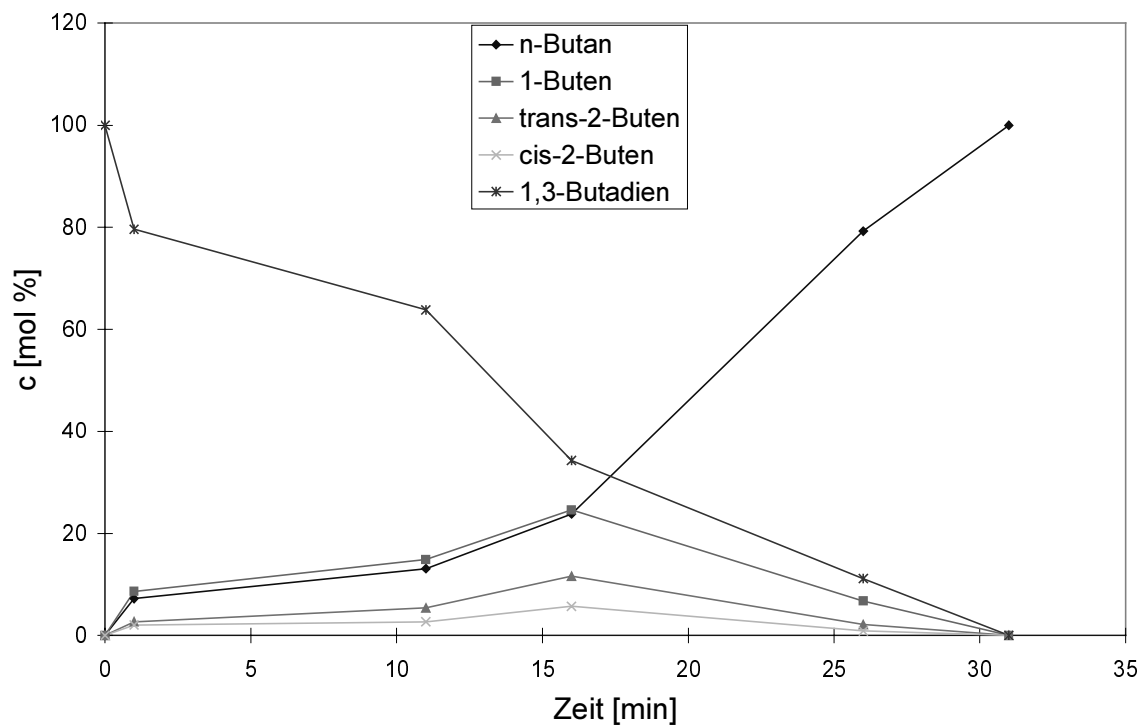


Abbildung 3-28: Konzentrationen bei der Hydrierung von 1,3-Butadien an mit Phen* stabilisierten Pt(2 nm)-Clustern

Bei dieser Katalyse wird n-Butan zuerst nur langsam gebildet. Erst nach 16 Minuten zeigt sich eine erhöhte Bildung des Hauptproduktes. Zu Beginn der Reaktion ist auf der Katalysatoroberfläche nur Butadien vorhanden, welches zuerst zu den Butenen umgesetzt wird. Erst wenn die Butadienkonzentration abnimmt und sich vermehrt Butene gebildet haben, kann ein erhöhter Umsatz zu n-Butan festgestellt werden. Da die Katalysatoroberfläche von Liganden bedeckt wird, ist der Antransport der Edukte und der Abtransport der Produkte sterisch gehindert, und es stehen weniger freie aktive Zentren als bei ligandfreien Clustern zur Verfügung, wodurch sich die geringere Aktivität der

ligandstabilisierten Platincluster erklärt [78]. Die hier berechnete Aktivität (59 min^{-1}) ist nur halb so groß wie die der unstabilisierten Platincluster.

Weiterhin bewirkt die Bedeckung der Clusteroberfläche eine Selektivitätserhöhung bezüglich der Bildung des 1-Butens. Daraus kann man schließen, dass bei der Katalyse an Phen* stabilisierten Platinclustern die 1,2-Addition des Wasserstoffs bevorzugt abläuft.

In der nächsten Katalyse wurde ein Platin-Katalysator eingesetzt, der durch thermische Zersetzung einer Tetraamminplatin(II)nitrat – Lösung in den Poren einer Aluminiumoxidmembran hergestellt wurde. Bei diesem Katalysator sind die Porenwände hauptsächlich durch 3,5 nm große-, aber auch mit einigen bis zu 40 nm großen Platinpartikel belegt. Die Platinbeladung wurde auf ca. 4 Gew.% eingestellt. Die Hydrierung wurde unter den gleichen Bedingungen wie zuvor durchgeführt. Abbildung 3-29 gibt den Konzentrationsverlauf dieser Katalyse wieder.

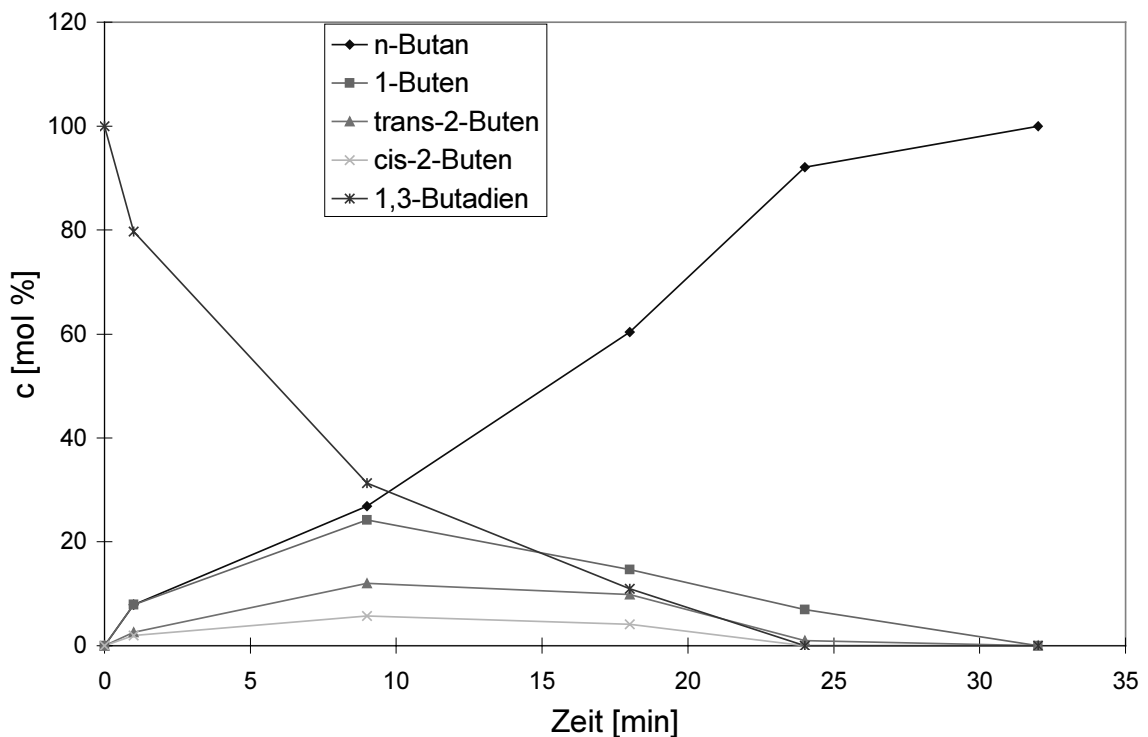


Abbildung 3-29: Konzentration bei der Hydrierung von 1,3-Butadien an einem Platinkatalysator mit uneinheitlicher Partikelgröße

Bei dieser Katalyse wird das Hauptprodukt noch langsamer als an mit Phen* stabilisierten Platinclustern gebildet. Die Aktivität ist fünfmal geringer (11 min^{-1}). Im Vergleich zu der Aktivität der unstabilisierten Platincluster beträgt sie sogar nur ein Zehntel. Das liegt an der geringeren Oberfläche der Katalysatorteilchen. Die kleineren 3,5 nm großen Partikel sind fast doppelt so groß wie die Platincluster, und außerdem ist ein großer Teil der Platinmasse in bis zu 40 nm großen Partikeln vereinigt. Dieser Zusammenhang zwischen Katalysatoraktivität und Partikelgröße wurde zuvor schon bei vergleichbaren Palladiumkatalysatoren festgestellt und ist ebenfalls aus der Literatur bekannt [18, 24, 63, 64].

Eine Motivation dieser Arbeit lag in der Aktivitätserhöhung von Katalysatoren durch den Einsatz von Membrankatalysatoren. Mit ihrer Hilfe sollte der Kontakt der Reaktionspartner verbessert und somit eine Aktivitätserhöhung erzielt werden. Dieser Sachverhalt sollte nun durch den Vergleich der Katalyseergebnisse eines intakten Membran-Katalysators zu einem Katalysator, dessen Porenstruktur zerstört war, untersucht werden. Dazu wurden fünf zuvor mit AAMSi derivatisierte Membranen mit unstabilisierten Pt (2 nm)-Clustern belegt und anschließend gemörsert. Diese gemörserten Membranen wurden dann einer Katalyse unter den gleichen Bedingung, wie die intakte Membran, unterzogen. Abbildung 3-30 gibt den Konzentrationsverlauf dieser Katalyse wieder.

3 Katalytische Hydrierung von 1,3-Butadien

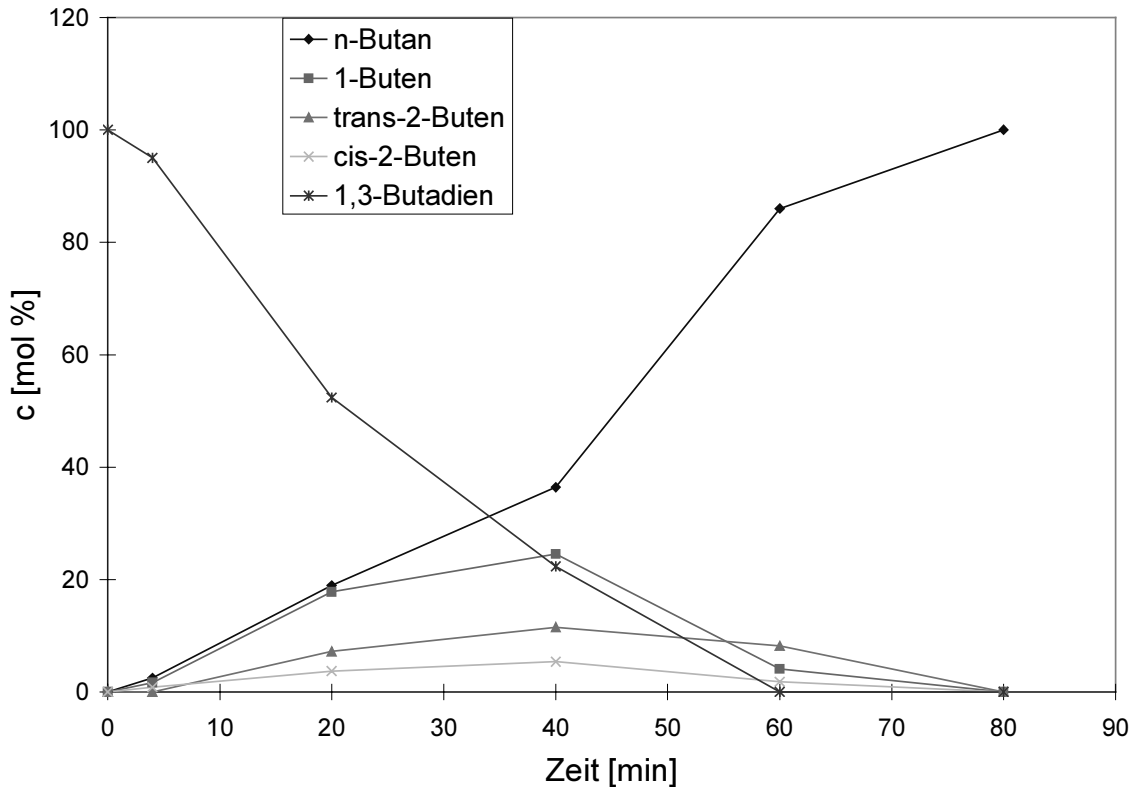


Abbildung 3-30: Konzentrationsverlauf der Hydrierung von 1,3-Butadien an einer mit Pt (2 nm)-Clustern belegten, gemörsterten Membran

Bei dieser Katalyse werden in den ersten zwanzig Minuten 1-Buten und n-Butan in gleichen Mengen gebildet. Erst nach vierzig Minuten, wenn die Konzentration des 1,3-Butadien stark abnimmt, wird kaum noch neues 1-Buten gebildet, sodass dann hauptsächlich n-Butan gebildet wird. Aus dem Vergleich der Aktivität (2 min^{-1}) mit der des nicht gemörsterten Katalysators (116 min^{-1}), geht eine sechzigmal höhere Aktivität des Katalysators mit intakter Porenstruktur hervor.

Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Untersuchungen an Palladiumkatalysatoren, bei denen für die Kombination Palladiumcluster / nanoporöse Aluminiumoxidmembran eine vierzigmal höhere Aktivität festgestellt wurde als für Palladiumcluster, die auf Aluminiumoxidpulver aufgebracht wurden [75].

3.3.3 Bestimmung der Aktivierungsenergie und des Einflusses der Temperatur auf die Hydrierung von 1,3-Butadien an Platin-Aluminiumoxidmembran-Katalysatoren

Um den Einfluss der Temperatur auf die Katalyse an Platinkatalysatoren zu untersuchen, wurde die Hydrierung von 1,3-Butadien an Pt(2 nm)-Clustern bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Platinbeladung der Katalysatoren betrug dabei 0,75 Gew.%. Bei allen Katalysen wurden eine Gasgeschwindigkeit von 160 ml pro Minute und ein Eduktverhältnis Wasserstoff zu Butadien von 2 : 1 eingestellt. In Tabelle 3-3 werden die Ergebnisse dieser Katalysen gegenüber gestellt.

Tabelle 3-3: Vergleich der Katalysatoraktivitäten bei unterschiedlichen Temperaturen

Temperatur [°C]	1/T [K ⁻¹]	TOF [min ⁻¹]	ln TOF
25	0,003356	85	4,443
36	0,003236	146	4,982
50	0,003096	233	5,451
100	0,002681	598	6,394
140	0,002421	752	6,623

Die TOF-Werte wurden aus den Konzentrationen zu Beginn der Katalyse ermittelt. Wie aus Tabelle 3-3 hervorgeht ist die Katalysatoraktivität bei hohen Temperaturen am größten. Man kann die Aktivität fast um das Neunfache steigern, wenn die Reaktion statt bei Zimmertemperatur bei 140 °C durchgeführt wird.

Da bei höheren Temperaturen die Hydrierung von 1,3-Butadien an Aluminiumoxidmembran-Katalysatoren so schnell abläuft, dass Transportvorgänge geschwindigkeitsbestimmend sind und somit die eigentliche Aktivierungsenergie nicht bestimmt werden kann, wurden hier zur Ermittlung der Aktivierungsenergie nur die TOF-Werte der Katalysen, die bei 25 °C bis 50 °C durchgeführt wurden, verwandt. Im Diagramm 3-3 sind die entsprechenden ln TOF – Werte gegen die 1 / T – Werte aufgetragen.

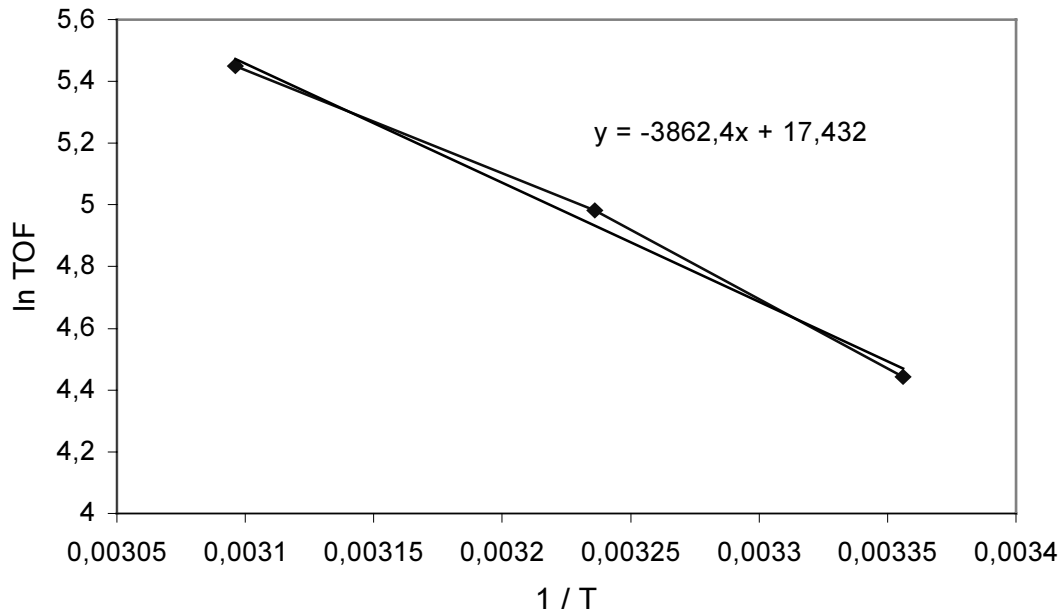


Diagramm 3-3: Auftragung der TOF – Werte gegen 1 / T

Die Berechnung der Aktivierungsenergie für die Hydrierung von 1,3-Butadien an unstabilisierten 2 nm großen Platinclustern ergab einen Wert von 32,1 kJ / mol. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit Daten aus der Literatur. S. D. JACKSON ET AL. [35] fanden eine ähnlich hohe Aktivierungsenergie (39 kJ / mol) für die Hydrierung von 1,3-Butadien an ca. 1 nm großen Platinpartikeln auf Aluminiumoxid.

Die erworbenen Kenntnisse der bisherigen Untersuchungen sollten anschließend dazu genutzt werden, um bestehende Katalysen, die von größerem industriellen Interesse sind, zu verbessern. Insbesondere schien dazu die katalytische Reinigung toxischer Verbrennungsabgase geeignet, da die heute verwendeten Katalysatoren erst bei hoher Temperaturen wirksam sind.

4 Katalyse mit Modell-Autoabgasen an Pt-, Pd- und Rh-Nanopartikeln in Aluminiumoxidmembranen

4.1 Grundlagen zur Autoabgaskatalyse

Die zunehmende Kraftfahrzeugdichte in den Industrieländern und die damit einhergehende Luftverunreinigung veranlasste die US – Regierung in den frühen siebziger Jahren ein Gesetz zu erlassen, das eine weitgehende Reduzierung der Emission (um ca. 90 %) vorschrieb [80, 81]. Da zu diesem Zeitpunkt eine technische Lösung des Problems noch nicht bekannt war, wurde auf Grund dieses Gesetzes der technischen Entwicklung eine Richtung gewiesen, die über mehrere Zwischenstufen hinweg schließlich zum Erfolg geführt hat. Die Europäische Gemeinschaft verabschiedete 1985 ebenfalls ein Gesetz zur Reduzierung der Hauptschadstoffkomponenten in den Abgasen von Ottomotoren [82]. Ein Problem bei der Festsetzung der Abgasgrenzwerte war die sinnvolle Definition der während der Probennahme zu durchfahrenden Betriebszustände, die Art der Probennahme und die Analytik [82 - 86].

Die Hauptbestandteile des Autoabgases sind Stickstoff (ca. 71 %), Kohlendioxid (ca. 18 %) und Wasserdampf (ca. 9,3 %). Die toxischen Nebenbestandteile Kohlenmonoxid (ca. 0,85 %) und Kohlenwasserstoffe (ca. 0,05 %) entstehen als Folge unvollständiger Verbrennung, während sich Stickoxide (ca. 0,095 %) als Folge von Nebenreaktionen bei allen Verbrennungsvorgängen mit der Luft bilden [82, 87 - 89]. Dabei variiert die Zusammensetzung der Autoabgase in Abhängigkeit von der Drehzahl, dem Motortyp und dem Betriebszustand der Motoren. Die zuletzt genannten Stoffe bezeichnet man auch als limitierende Abgasemissionen. Die nicht limitierenden Stoffe, zu denen Aldehyde, Ketone, Schwefeldioxid, Ammoniak, Cyanide, Phenole, Schwefelwasserstoff und aromatische Kohlenwasserstoffe zählen, sind in Abgasen von Ottomotoren so gering vorhanden, dass, wie frühere Untersuchungen zeigten [84], die Emissionen keiner der genannten Stoffgruppen die lufthygienischen Grenz- und Richtwerte überschreiten.

Die Hauptschadstoffkomponenten in den Abgasen von Ottomotoren (CO , NO_x , KW's) werden am effektivsten in Dreiwegekatalysatoren in nicht toxische

Verbindungen wie Stickstoff, Kohlendioxid und Wasser überführt [90].
Abbildung 4-1 zeigt die Skizze eines Dreizegekatalysators.

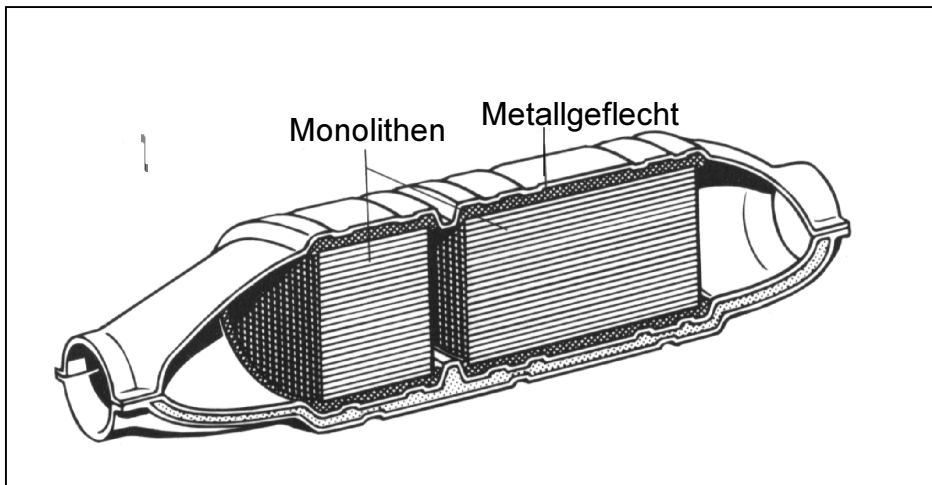


Abbildung 4-1: Skizze eines Dreizegekatalysators [87]

Die Dreizegekatalysatoren bestehen aus einem metallischen oder keramischen wabenförmig aufgebauten Monolithen, der als Trägermaterial dient. Die keramischen Monolithen bestehen meist aus Cordierit, ein Magnesium-Aluminiumsilicat, welches sich wegen seines kleinen Wärmeausdehnungskoeffizienten und der damit verbundenen guten Thermochockfestigkeit besonders eignet. Der auf Spannungen und Erschütterungen äußerst empfindlich reagierende Monolith ist in ein elastisches Stahlgeflecht aus hochlegierten Stahldrähten eingebettet, welches von einer Blechschale umgeben wird [87].

Zur Aktivierung der Trägersoberfläche werden die Monolithen mit einer Al_2O_3 - Schicht (Waschcoat) überzogen. Damit wird vor allem eine Vergrößerung der wirksamen Oberfläche um einen Faktor von 7000 erreicht. Durch Beimengungen mit Seltenen Erden Elementen wird die Aluminiumoxidschicht thermisch stabilisiert. Weiterhin erhöhen solche Beimengungen die Sauerstoffspeicherfähigkeit, was für die Oxidationsreaktion von Bedeutung ist [83].

Auf die Aluminiumoxidschicht werden anschließend die katalytisch wirksamen Metalle Platin, Palladium und Rhodium aufgebracht. Die handelsüblichen

Katalysatoren enthalten ein bis zwei Gramm dieser Edelmetalle. Dabei werden das Kohlenmonoxid und die Kohlenwasserstoffe an den Platin- und Palladiumpartikeln oxidiert und die Stickoxide an den Rhodiumpartikeln zu Stickstoff reduziert [91]. Die Anspringtemperatur für diese Reaktionen liegt oberhalb von 250 °C. In der Kraftfahrzeugtechnik wird diese Temperatur als light-off – Temperatur bezeichnet. Bei dieser Temperatur werden fünfzig Prozent der Schadstoffe umgewandelt. Ideale Betriebsbedingungen für hohe Lebensdauer und hohe Umsetzungsraten herrschen im Temperaturbereich von 400 – 800 °C. Die thermische Alterung tritt bei Temperaturen oberhalb von 800 °C durch Sinterung der Edelmetalle und der Aluminiumoxidschicht ein, was zu einer Verringerung der aktiven Oberfläche führt [88]. Außerdem wird die Katalysatoraktivität durch die Vergiftung ihrer Oberfläche mit Schwefel-, Blei- oder Phosphorverbindungen verringert, was zu der Forderung an bleifreien und schwefelarmen Treibstoffen führte [81]. In Abbildung 4-2 werden die hauptsächlich auftretenden Reaktionen im Dreiwegekatalysator zusammenfassend dargestellt.

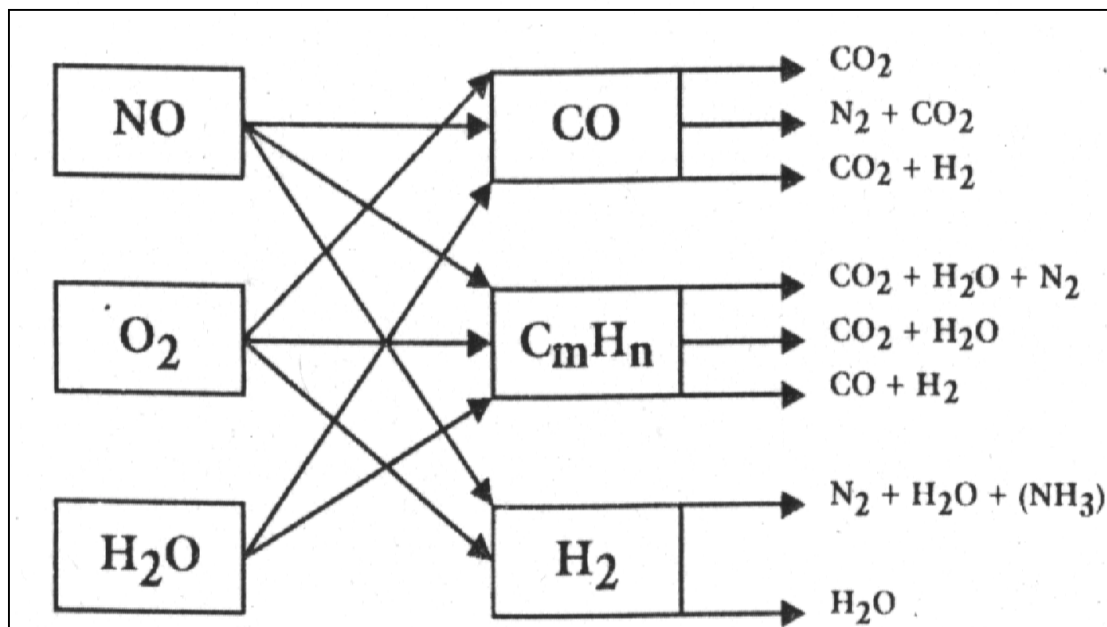


Abbildung 4-2: Übersicht der Reaktionen der im Abgas enthaltenen Komponenten an einem Dreiwegekatalysator

Neben Rhodium wäre von den katalytischen Eigenschaften her auch Ruthenium geeignet, um Stickoxide zu reduzieren. Dieses wird jedoch nicht verwendet, da unter den Reaktionsbedingungen flüchtige Rutheniumverbindungen gebildet werden, welche toxisch sind.

Wie Untersuchungen [83, 92] zeigten, liegt Rhodium unter Katalysatorbetriebsbedingungen (600 – 800 °C) in teiloxidiertem Zustand vor. Unter diesen Bedingungen ist eine hohe Affinität zum Sauerstoff vorhanden, woraus sich die gute Stickoxidadsorption ableitet. Das so adsorbierte NO – Molekül dissoziiert sehr leicht, und es entsteht unter Stickstoffabspaltung Rhodiumoxid. Wie in einigen Arbeiten gezeigt werden konnte, ist die Dissoziation des Stickstoffmonoxids stark von der Oberflächenstruktur des Katalysators abhängig [93 – 96]. Dabei ist Rhodium ein viel besserer Katalysator für die NO – Dissoziation als Platin [93]. Wie R. I. MASEL [95] zeigen konnte, findet jedoch auch an Pt(410) Oberflächen eine NO – Dissoziation statt. Pt(111)-Oberflächen sind dagegen nicht in der Lage, die N – O – Bindung zu brechen. Diese Sonderstellung und damit die Unentbehrlichkeit von Rhodium für Abgaskatalysatoren zeichnet sich auch in der immer größer werdenden Nachfrage durch die Automobilindustrie ab. Die Nachfrage nach Rhodium erhöhte sich von 334000 Unzen in 1990 auf rund 508000 Unzen in 1999, sodass derzeit über achtzig Prozent des Rhodiumweltvorkommens in Abgaskatalysatoren verwendet werden [82, 97].

Für die Oxidationsreaktionen sind Palladium und Platin geeignetere Katalysatoren. Dies liegt an der Metall – Sauerstoff – Bindungsstärke, welche für Rhodium größer als für Platin und Palladium ist [92, 98]. Palladium senkt weiterhin die Anspringtemperatur für alle Schadstoffreaktionen und erhöht die thermische Stabilität der Katalysatoren [99]. Wahrscheinlich ist deshalb in den letzten Jahren ein Trend zum verstärkten Einsatz von Palladium zu verzeichnen, wie in vielen Publikationen festgestellt wird [82, 91, 97, 99, 100]. Ein weiterer Grund für den verstärkten Einsatz von Palladium in Autokatalysatoren war der geringere Preis von Palladium-Rhodium-Katalysatoren im Vergleich zu den früher gebräuchlichen Platin-Rhodium-Katalysatoren. Nach J. ELEY [100] lagen die Kosten 1995 für ein Gramm eines

Palladium-Rhodium-Katalysator bei 17,29 DM, wo hingegen sich die Kosten bei einem Platin-Rhodium-Katalysator auf 34,82 DM beliefen.

Der Verbrauch an Palladium steigerte sich von 315000 Unzen im Jahre 1989 auf 4,9 Millionen Unzen im Jahre 1999. Der Markt für Platin-Autokatalysatoren bleibt allerdings für Dieselfahrzeuge bestehen, weil Platin zur Verminderung von Abgasen aus stark schwefelhaltigen Brennstoffen effektiver ist als Palladium. Immerhin sind 26 Prozent der 1999 in Europa verkauften neuen Autos Dieselfahrzeuge [97].

Der prozentuale Anteil der Edelmetalle in den Autokatalysatoren hängt vom Fahrzeugtyp, der Motorgröße und von den gesetzlichen Abgasgrenzwerten des jeweiligen Landes ab. Tabelle 4-1 zeigt einen Überblick über gebräuchliche Katalysatorzusammensetzungen, wie sie bei Daimler-Benz und Fiat [91, 99] verwendet werden.

Tabelle 4-1: Typische Katalysatorzusammensetzungen

Katalysatortyp	Gesamter Metallgehalt [g / dm ³]	Metallverhältnis Pt : Pd : Rh
Pt / Rh	1,4	5 : 0 : 1
Pt / Pd / Rh	3,5	1 : 10 : 1
Pt / Pd / Rh	2,5	1 : 15 : 1
Pt / Pd / Rh	5,3	1 : 28 : 1
Pd / Rh	2,3	0 : 1 : 1
Pd / Rh	1,8	0 : 5 : 1
Pd / Rh	2,8	0 : 10 : 1
Pd - only	1,8	0 : 1 : 0

Grundsätzlich unterscheidet man vier Katalysatortypen: Platin-Rhodium-Katalysatoren, Platin-Palladium-Rhodium-Katalysatoren, Palladium-Rhodium-Katalysatoren und Palladium-only-Katalysatoren. Platin-Rhodium-Katalysatoren finden heute, aus den zuvor genannten Gründen, in Europa kaum noch Anwendungen. Für neue Motoren werden heute hauptsächlich Palladium-Rhodium-Katalysatoren entwickelt, wobei der Palladiumanteil stetig zunimmt.

Wie man aus dem Reaktionsschema in Abbildung 4-2 ersehen kann, müssen zur Umwandlung der Schadstoffe alle Reaktionspartner in annähernd stöchiometrischen Verhältnissen vorliegen. Entscheidend dafür ist die Konzentration des Sauerstoffs im Abgas. In Abbildung 4-3 wird die Abhängigkeit der Abgasemission von der Luftzahl λ graphisch dargestellt.

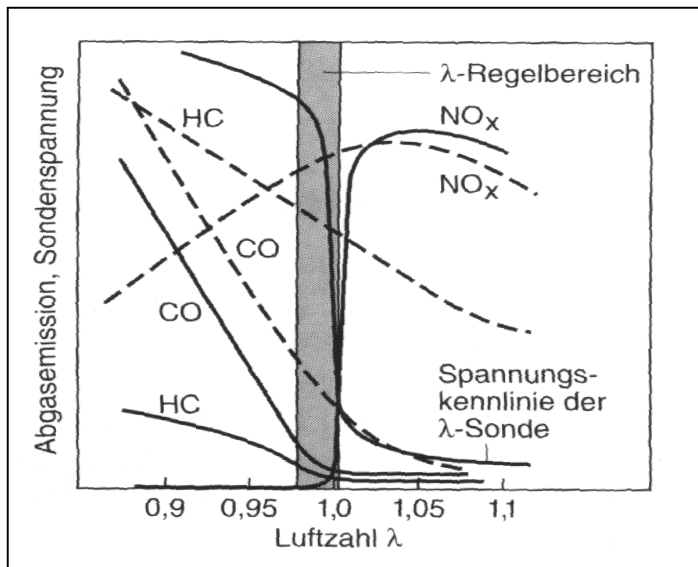


Abbildung 4-3: Abhängigkeit der Abgasemission von der Luftzahl [87]

Ist die Sauerstoffkonzentration zu gering, so können nicht das gesamte Kohlenmonoxid und die Kohlenwasserstoffe oxidiert werden, was zu einem höheren Schadstoffausstoß führt. Ist andererseits zu viel Sauerstoff vorhanden, so erhöht sich der Stickoxidausstoß. Zur Regelung des Sauerstoffgehaltes im Abgas wird in der Kraftfahrzeugtechnik die sogenannte λ -Sonde verwendet. Als λ bezeichnet man das Verhältnis des Gesamtsauerstoffs zu dem zur vollständigen Verbrennung des Treibstoffs benötigten Sauerstoffs. Der Katalysator arbeitet am effektivsten, wenn dieses Verhältnis etwas weniger als eins beträgt [83, 87].

Ein zur Zeit noch unbefriedigend gelöstes Problem liegt in der schlechten Konvertierung der Schadstoffe während der Kaltstartphase. Es werden häufig vorgeschaltete Metallträgerkatalysatoren als Startkatalysatoren aufgrund ihrer guten Wärmeleitfähigkeit verwendet [101]. Diese Metallträger-Abgaskatalysatoren werden bezüglich eines besseren Stoff- und

Wärmeaustausches immer weiter entwickelt. Dies erreichte man z.B., indem man ihre Wabenkanäle zwischen Ein- und Austritt nicht in sich geschlossen hielt (wie bei keramischen Monolithen), sondern vielfach aufspaltete. Dadurch entstehen an der katalytisch aktiven Trägeroberfläche dünne Grenzschichten und Turbulenzen, die einen intensiven Stoffaustausch zwischen Kernströmung und Oberfläche ermöglichen. Dies führte zu einer Erhöhung der katalytischen Aktivität. Mit Rücksicht auf den Druckabfall und produktionstechnische Belange konnte die Schlitzfolge nicht beliebig klein gewählt werden. Somit ist auch diese Art der Verbesserung an ihre Grenzen gestoßen [37].

Eine weitere Herabsetzung der light-off – Temperatur und damit geringere Abgasemissionen während der Kaltstartphase können somit nur auf anderem Wege erzielt werden. Wie im vorherigen Kapitel schon festgestellt wurde, zeigen Aluminiumoxidmembran-Katalysatoren, die mit Edelmetallnanopartikeln belegt sind, schon bei Zimmertemperatur eine hohe katalytische Aktivität. Aufgrund dieser Tatsache könnten solche Katalysatoren in der Lage sein, die Anspringtemperatur der Abgaskatalyse zu verringern.

4.2 Herstellung und Charakterisierung der Abgaskatalysatoren

Wie in den Grundlagen beschrieben, werden vier verschiedene Abgaskatalysatoren in heutigen Automobilen eingesetzt. Diese sind Pt / Rh – Katalysatoren, Pt / Pd / Rh – Katalysatoren, Pd / Rh – Katalysatoren und Pd-only – Katalysatoren. Diese unterschiedlichen Katalysatortypen sollten nun als Aluminiumoxidmembran-Katalysatoren hergestellt werden. Dabei sollten diese neuen Katalysatoren Metallzusammensetzungen aufweisen, die sich auch schon in der Industrie bewährten.

Dazu wurden Aluminiumoxidmembranen, die einen Porendurchmesser von 200 nm aufwiesen, mit einer entsprechenden Mischung aus einer wässrigen Tetraamminplatin(II)nitrat – Lösung-, einer wässrigen Tetraamminpalladium(II)nitrat – Lösung- und einer wässrigen Rhodium(III)nitrat – Lösung im Vakuum gefüllt. Die gefüllten Membranen wurden dann bei 320 °C getempert. Dabei scheiden sich Platin und Palladium als Metall ab. Aus dem Rhodium(II)nitrat entsteht Rhodiumoxid, welches durch weiteres Erhitzen in

einem Wasserstoffstrom zu Rh (O) reduziert wurde. In Tabelle 4-2 sind die so hergestellten Membranen mit ihren unterschiedlichen Metallgehalten aufgelistet.

Tabelle 4-2: Auflistung der hergestellten Abgaskatalysatoren

Katalysatortyp	Metallverhältnis Pt : Pd : Rh
Pt / Rh	5 : 0 : 1
Pt / Pd / Rh	1 : 1 : 1
Pt / Pd / Rh	1 : 5 : 1
Pt / Pd / Rh	1 : 10 : 1
Pd / Rh	0 : 1 : 1
Pd / Rh	0 : 5 : 1
Pd / Rh	0 : 10 : 1
Pd-only	0 : 1 : 0

Die Charakterisierung erfolgte durch die Auswertung transmissionselektronen-mikroskopischer Aufnahmen.

Abbildung 4-4 zeigt ein TEM - Bild eines Pt / Rh – Katalysators, das bei einer 75000-fachen Vergrößerung aufgenommen wurde.

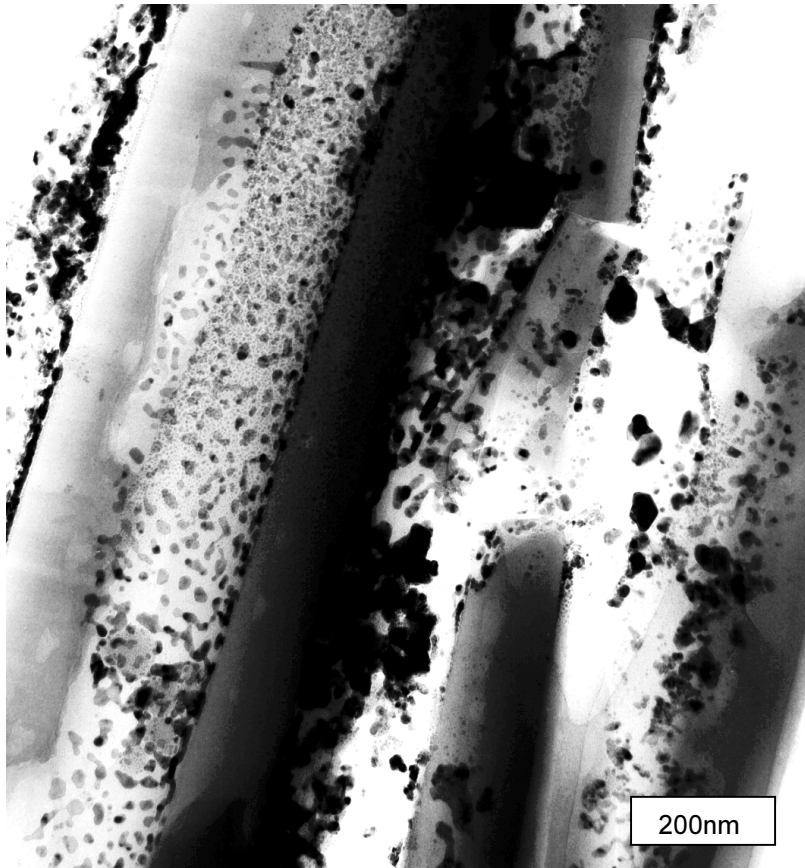


Abbildung 4-4: TEM-Aufnahme eines Pt / Rh – Katalysators

In diesem $1 \times 1,1 \mu\text{m}^2$ großen Membranausschnitt sind die Poren gänzlich mit Nanopartikeln unterschiedlicher Größe belegt. Wie die Auswertung einer stärker vergrößerten Aufnahme ergab, sind die Partikel zwischen 3,5 und ca. 40 nm groß. Man kann jedoch nicht anhand dieser TEM - Aufnahmen zwischen Rhodium-, Platin- oder Platin-Rhodium-Mischpartikeln unterscheiden.

Die weltweit am stärksten verbreiteten Abgaskatalysatoren sind Katalysatoren vom Typ Pt / Pd / Rh. Dabei variieren die Metallzusammensetzungen je nach Anwendung stark. Um den Einfluss eines erhöhten Palladiumanteils zu untersuchen, wurden Pt / Pd / Rh – Membrankatalysatoren mit unterschiedlichem Palladiumgehalt hergestellt (siehe Tabelle 4-2). Abbildung 4-5 zeigt die TEM - Aufnahme eines Membran-Katalysators, der ein Pt / Pd / Rh –Verhältnis von 1 : 10 : 1 aufweist.

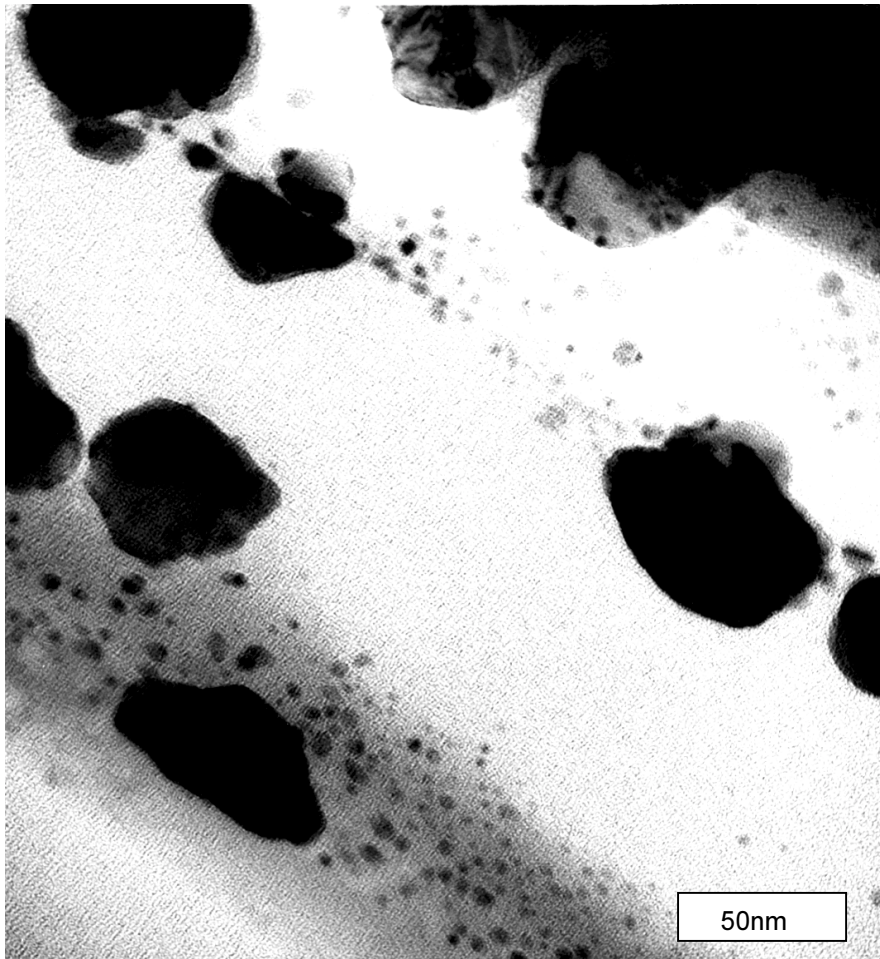


Abbildung 4-5: TEM-Aufnahme eines Pt / Pd / Rh (1 : 10 : 1) – Membran-Katalysators

In diesem 230 x 270 nm² großen 300000-fach vergrößerten Ausschnitt weisen die Poren eine hohe Belegung mit Partikeln unterschiedlicher Größe auf. Man erkennt viele 3,5 – 8 nm große Partikel. Die Hauptmasse der Metalle ist jedoch in einigen bis zu 50 nm großen Partikeln vereinigt. Die Auswertung der TEM - Aufnahmen von Pt / Pd / Rh – Katalysatoren, die einen geringeren Palladiumanteil enthielten, führte zu gleichen Ergebnissen.

Da die Porenwände sehr stark mit Metallpartikeln belegt waren, bestand die Möglichkeit, wie frühere Untersuchungen zeigten, dass die Membranoberfläche mit einer Sperrschicht aus Metallpartikeln verschlossen ist. Um dies zu untersuchen, wurde eine TEM - Aufnahme angefertigt, welche die Membranoberfläche und den Poreneingang abbildete. Abbildung 4-6 zeigt

einen $1,2 \times 1,4 \mu\text{m}^2$ großen Ausschnitt der seitlich aufgenommenen Membranoberfläche eines Pt / Pd / Rh – Katalysators.



Abbildung 4-6: TEM-Aufnahme eines Pt / Pd / Rh (1 : 5 : 1) – Membran-Katalysators

In diesem Bild erkennt man die 55000-fach vergrößerte Membranoberfläche am oberen Bildrand. Von ihr aus verlaufen die Poren senkrecht nach unten. Die Poren weisen einen hohen Bedeckungsgrad mit Nanopartikeln auf. Wie man sieht, ist die Oberfläche nicht mit einer kompakten Metallschicht bedeckt, sodass hier die zu katalysierenden Abgase ungehindert eintreten können.

Die Auswertung noch größerer Membranausschnitte ergab, dass der Bedeckungsgrad der Poren von der Membranoberfläche zur Membranmitte hin abnimmt. Dieser Sachverhalt ist üblich für Aluminiumoxidmembran-Katalysatoren, die nach dieser Methode hergestellt werden, wie in Kapitel drei ebenfalls festgestellt wurde.

Wie zuvor schon erwähnt, geht bei der Herstellung von Abgaskatalysatoren der Trend hin zum verstärkten Einsatz von Palladium. Aus diesem Grund sollten auch in dieser Arbeit Pd / Rh – Katalysatoren und Pd-only – Katalysatoren untersucht werden. Die Pd-only – Katalysatoren entsprechen denen aus Kapitel drei und werden deshalb an dieser Stelle nicht weiter behandelt.

Die Zusammensetzung der hergestellten Pd / Rh – Katalysatoren kann der Tabelle 4-2 entnommen werden. Abbildung 4-7 zeigt einen 300000-fach vergrößerten 230 x 270 nm² Ausschnitt eines Pd / Rh (10 : 1) – Aluminiumoxidmembran-Katalysators.

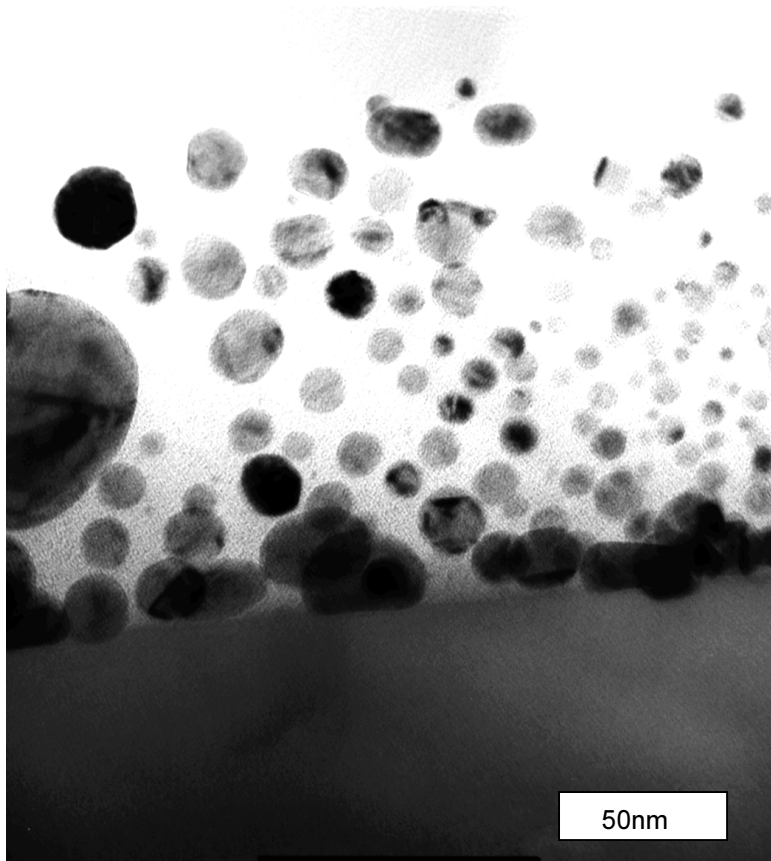


Abbildung 4-7: TEM-Aufnahme eines Pd / Rh (10 : 1) – Membran-Katalysators

In der Mitte des Bildes erkennt man eine waagrecht verlaufende Pore. Diese Pore ist sehr stark mit Metallpartikeln bedeckt. In dieser Aufnahme sieht man weiterhin, dass beinahe alle Partikel eine unterschiedliche Größe besitzen. Ihre Größen variieren dabei zwischen 3,5- und 50 nm.

Katalysatoren des gleichen Typs, die jedoch eine andere Metallzusammensetzung aufweisen, zeigen gleich hohe Bedeckungsgrade und gleiche Partikelgrößen.

Vergleicht man alle zuvor vorgestellten Katalysatortypen, so kann man feststellen, dass der Bedeckungsgrad der Porenwände und die Partikelgröße der Metallteilchen nicht von der Art des Katalysators und nicht von der Metallzusammensetzung abhängt, sondern von der Herstellungsmethode, da im Prinzip alle vorgestellten Membran-Katalysatoren den gleichen Bedeckungsgrad und gleiche Partikelgrößen aufwiesen.

4.3 Ergebnisse der Abgaskatalyse

Die katalysierte Schadstoffreduzierung eines Autoabgases an den zuvor hergestellten Aluminiumoxidmembran-Katalysatoren sollte in der schon zur Hydrierung von 1,3-Butadien verwendeten Apparatur (Skizze 7.3) untersucht werden. Dazu mussten die Schadstoffkonzentrationen zu verschiedenen Zeiten gaschromatographisch bestimmt werden. Da, wie in den Grundlagen festgestellt wurde, die Konzentrationen einiger Schadstoffkomponenten unter ein Prozent liegen und solche Konzentrationen mit dem zur Verfügung stehenden Gaschromatographen nicht mehr erfasst werden konnten, wurde kein reales Abgas zur katalytischen Untersuchung verwendet. Es wurde ein Modellabgas eingesetzt, welches bedeutend höhere Schadstoffkonzentrationen aufwies. Da dieses Modellabgas korrosive, giftige und brennbare Gase in höheren Konzentrationen enthalten sollte und einige Bestandteile unter hohem Druck miteinander reagieren, konnten aus Sicherheitsgründen nicht alle Komponenten in einer Stahlflasche als Gemisch aufbewahrt werden. Deshalb wurde eine Mischung aus Methan, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Stickstoff und eine zweite Mischung aus Stickstoffdioxid, Sauerstoff und Stickstoff hergestellt. Diese beiden Gasgemische wurden in der Gasbürette der Katalyseapparatur im Verhältnis 1 : 1 gemischt. Das so erhaltene Modellabgas wies folgende Zusammensetzung auf:

Tabelle 4-3: Zusammensetzung des ersten Modellgases

Bestandteil	Anteil in Vol.%
Methan	2,1
Kohlenmonoxid	6,5
Kohlendioxid	13,0
Stickstoffdioxid	3,3
Sauerstoff	5,0
Stickstoff	70,1

Die Zusammensetzung des Gasgemisches konnte nicht gaschromatographisch untersucht werden, da, wie sich herausstellte, Stickstoffdioxid mit der gepackten Säule reagierte und somit nicht von ihr getrennt werden konnte. Da es keine kommerziell erhältliche Säule gab, die in der Lage ist, Stickstoffdioxid aus einem Gasgemisch zu trennen, musste eine andere Gaszusammensetzung gewählt werden.

In einem nächsten Versuch wurde das Stickstoffdioxid durch das im Autoabgas in ungefähr gleicher Konzentration enthaltene Stickstoffmonoxid ersetzt. Ein weiteres Problem beruhte auf der Tatsache, dass Stickstoffdioxid entsteht, wenn Stickstoffmonoxid mit Sauerstoff in Kontakt kommt. Deshalb konnte man nicht einfach nur das Stickstoffdioxid durch Stickstoffmonoxid ersetzen. In den nächsten Versuchsreihen wurde deshalb die Reduktion des Stickstoffmonoxids und die Oxidation des Kohlenwasserstoffs und des Kohlenmonoxids getrennt untersucht. Dazu wurde das Gasgemisch aus Tabelle 4-4 zum einen mit Stickstoffmonoxid zum anderen mit Sauerstoff im stöchiometrischen Verhältnis in der Gasbürette gemischt.

Tabelle 4-4: Zusammensetzung des verwendeten Modellgases

Bestandteil	Anteil in Vol.%
Methan	4,2
Kohlenmonoxid	13,0
Kohlendioxid	26,0
Stickstoff	56,8

Diese Modellabgase wurden anschließend bei Zimmertemperatur an allen hergestellten Katalysatortypen bezüglich der reduktiven bzw. der oxidativen Schadstoffumwandlung untersucht. Dabei konnte keine katalytische Wirksamkeit festgestellt werden.

Anschließend wurden die Katalysen bei höheren Temperaturen durchgeführt, wobei wiederum keine Umsetzung der Schadstoffe festgestellt werden konnte. Die maximale Temperatur, bei der die Katalysen durchgeführt werden konnten, betrug dabei 175 °C. Diese Temperatur ergibt sich aus der maximalen äußeren Heiztemperatur, die bei 260 °C liegt. Bei höheren Temperaturen sind die verwendeten PTFE - Schläuche nicht gasdicht.

Wahrscheinlich sind die Schadstoffkonzentrationen im Modellabgas so hoch, dass die gesamte Katalysatoroberfläche irreversibel durch sie bedeckt wird und somit keine Reaktion mehr stattfinden kann. Bei technischen Autokatalysatoren wird durch die dynamische Gestaltung des λ -Bereiches eine irreversible Adsorption unterdrückt. Im λ -Bereich von ca. 1 findet abwechselnd die reduktive Schadstoffumwandlung ($\lambda < 1$) und die oxidative Schadstoffumwandlung ($\lambda = 1$) statt [82, 87].

Weiterhin wirkt sich das Fehlen eines Waschcoats, welcher eine ca. siebentausendfache Vergrößerung der Oberfläche bewirkt und aktivitätsfördernde Zusatzstoffe enthält, negativ auf die Aktivität der Membrankatalysatoren aus. Diese Waschcoats enthalten z.B. Lanthanoxid, welches mit dem unter Reaktionsbedingungen enthaltenen Palladiumoxid legiert und so die aktive Species für die Oxidation bildet.

Wie in Kapitel 3 festgestellt wurde, zeigen Aluminiumoxidmembran-Katalysatoren, die mit Metallclustern oder Kolloiden belegt sind, viel höhere Aktivitäten als Aluminiumoxidmembran-Katalysatoren, die nicht uniform - große Partikel enthalten. Daraus ergibt sich die weitere Möglichkeit das Abgasgemisch an präformierten Kolloiden in Aluminiumoxidmembranen katalytisch umzusetzen. Dazu hätte man Pt-, Pd- und Rh-Kolloide in eine

derivatisierte Membran einbringen müssen. Dies scheiterte jedoch an der zu geringen Stabilität der zur Verfügung stehenden Rhodiumkolloide [102]. Abbildung 4-8 zeigt die TEM - Aufnahme einer mit Alkoxysilylamin derivatisierten Aluminiumoxidmembran, bei der versucht wurde, Rhodiumkolloide mittels Vakuum einzubringen.

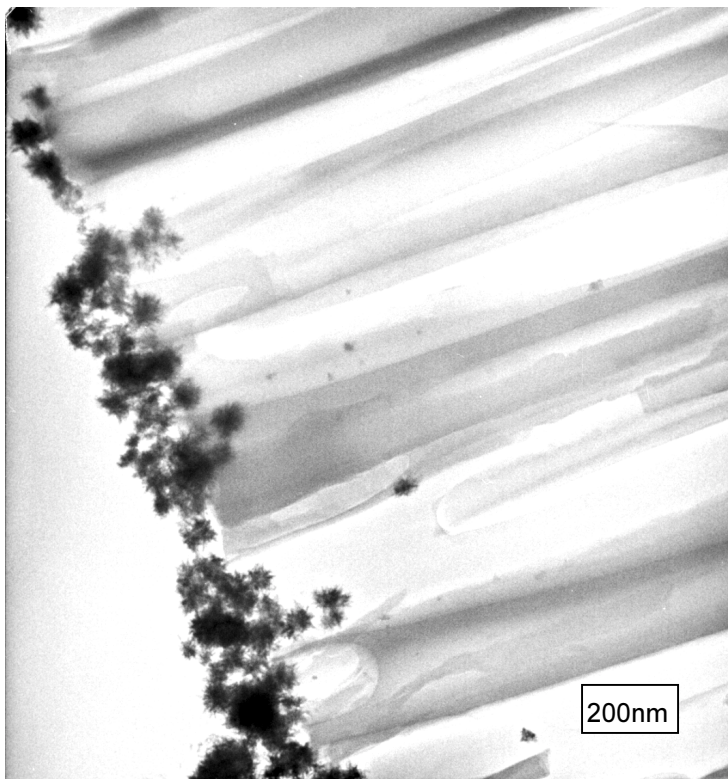


Abbildung 4-8: Rhodiumkolloidaggregate auf einer Aluminiumoxidmembranoberfläche

In dem 41000-fach vergrößerten $1,7 \times 2,0 \mu\text{m}^2$ großen Membranausschnitt ist am linken Bildrand die Membranoberfläche abgebildet. Von ihr aus verlaufen die Poren nach rechts oben. Innerhalb der Poren sind keine Rhodiumkolloide zu erkennen. Sobald die Rhodiumkolloide auf die Membran treffen, ballen sie sich zu großen Aggregaten zusammen, wie man an der dichten Belegung der Membranoberfläche erkennen kann. Die Stabilisierung der Rhodiumkolloide mit TPPTS ist wahrscheinlich zu gering, sodass eine Anlagerung der Kolloide an die Membran, die durch ihre Herstellungsmethode an ihrer Oberfläche ionische Verbindungen eingelagert hat, zur Zerstörung der schützenden Ligandhülle führt.

5 Oxidation von Kohlenmonoxid an Gold-Aluminiumoxidmembran-Katalysatoren

5.1 Grundlagen zur katalytischen Oxidation von Kohlenmonoxid

Bei der unvollständigen Verbrennungen von fossilen Brennstoffen wird u.a. Kohlenmonoxid gebildet. Kohlenmonoxid findet man somit in den Industrieabgasen, in Automobilabgasen und in den Abgasen des Hausbrands. Kohlenmonoxid ist ein schweres Atemgift, da es sich stärker an das im Blut zum Sauerstofftransport befindliche Hämoglobin bindet als der zum Leben benötigte Sauerstoff, was zum Erstickungstod führt [103]. Aus diesem Grund wird das giftige Kohlenmonoxid aus vielen Abgasen entfernt. Dabei wird es meist katalytisch zu Kohlendioxid umgesetzt. In der Kraftfahrzeugindustrie werden dazu Platin / Palladium – Katalysatoren verwendet [82 - 91]. Dabei gibt es jedoch das Problem, dass während der Kaltstartphase diese Katalysatoren nicht effektiv arbeiten.

Industrielle Abgase werden meist an einem Kupfer-Magnesium-Mischoxid (CuMn_2O_3) umgesetzt [104]. Diese Katalysatoren verlieren während der Umsetzung jedoch schnell ihre Aktivität und besitzen somit nur eine geringe Lebensdauer.

Beide Probleme könnten durch die Oxidation von Kohlenmonoxid bei niedrigen Temperaturen an Goldkatalysatoren gelöst werden [105 – 111]. Dies ist auf den ersten Blick erstaunlich, da früher im allgemeinen die Aktivität von Goldkatalysatoren als viel geringer im Vergleich zu der von Platin und Palladium angesehen wurde [112]. Meist wurde Gold nur als selektivitätssteigernde Zusatzkomponente verwendet [105] und es gab nur wenige Katalysen wie die Oxidation von Sulfiden und Dithioalkanen [113, 114] oder die Dehydrogenierung von Cyclohexen zu Benzol [115], bei der Gold als aktive Spezies eingesetzt wurde.

M. HARUTA [116, 117] war der erste, der zeigen konnte, dass Goldkatalysatoren bei Zimmertemperatur katalytische Aktivität aufweisen. Nach HARUTA ET AL. ist die Methode, nach der solche Katalysatoren hergestellt werden, entscheidend

für die Aktivität der Goldkatalysatoren. Goldkatalysatoren, die nach der konventionellen Impregnationsmethode hergestellt werden, sind weniger aktiv als Platin-Katalysatoren, die nach der gleichen Methode erzeugt werden. Stellt man Goldkatalysatoren jedoch durch Co-Fällung mit Metalloxiden her, so erhält man hoch aktive CO-Oxidationskatalysatoren. Diese Ergebnisse wurden durch Untersuchungen von Gardner et al. [107] bestätigt, der eine ca. fünfmal höhere Aktivität für Au / MnO_x – Katalysatoren als für Pt / SnO_x bezüglich der Oxidation von Kohlenmonoxid fand.

HARUTA ET AL. testeten eine Vielzahl von Metalloxidträgern und fanden die größte katalytische Aktivität für das System Au / $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Weiterhin konnten sie zeigen, dass die Co-Fällungsmethode zu gleichmäßig verteilten kleinen Goldpartikeln auf dem Trägermaterial führt. Dabei sind die Goldpartikel halbkugelförmig und besitzen einen Durchmesser von 3,6 nm. Diese Goldpartikel liegen mit ihrer planaren Au (111) – Oberfläche auf dem Trägermaterial. Da dadurch ca. vierzig Prozent der Goldatome im direkten engen Kontakt zur Eisenoxidoberfläche stehen, wird angenommen, dass die so gebundenen Goldteilchen im Vergleich zu Gold-bulk-Teilchen einen anderen elektronischen Charakter besitzen, der für die höhere katalytische Aktivität dieser Partikel verantwortlich ist. Dieser Sachverhalt wird weiter bestätigt, wenn man die Bindungsverhältnisse mit denen der Partikel eines Gold-Impregnations-Katalysators vergleicht. Solche Katalysatoren bestehen aus 10 bis 30 nm großen kugelförmigen Goldpartikeln, bei denen nur wenige Goldatome mit der Trägeroxidoberfläche in Kontakt treten können und somit das Trägermaterial keinen entscheidenden elektronischen Einfluss auf die Goldpartikel ausüben kann.

Weiterhin konnten HARUTA ET AL. zeigen, dass der Kohlenmonoxid- und der Sauerstoffpartialdruck keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit, mit der das Kohlenmonoxid umgesetzt wird, ausüben. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Abspaltung des Kohlendioxids von der Katalysatoroberfläche. Dieses Kohlendioxid bildet sich aus der an der Oberfläche zweifach gebundenen Carbonatspezies, welche durch die Reaktion von an der

Goldoberfläche adsorbiertem Kohlenmonoxid mit auf dem Metalloxid aktiviertem Sauerstoff entsteht [106].

Wie weiterführende Studien von VISCO ET AL. [118] zeigten, liegt ein Teil der Goldatome nach der Herstellung im oxidierten Zustand (Au^{+1}) vor. Diese Ionen zeigen eine viel höhere Aktivität als Au^0 – Atome. Während der CO – Oxidation wird Au^{+1} zu Au^0 reduziert, was die Verringerung der Aktivität während der Katalyse erklärt. Weiterhin wurde festgestellt, dass die Aktivität des Katalysators mit steigender Temperatur, bei der calciniert wurde, sinkt. Der uncalcinierte Katalysator wies die höchste Aktivität auf, woraus man schloss, dass die hydratisierte Goldspezies ($\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) aktiver ist als das metallische Gold, was man nach dem Calcinieren erhält.

WAGNER [119] fand keinen direkten Zusammenhang zwischen der Oxidationsstufe des Goldes und der Katalysatoraktivität. Er stellte jedoch fest, dass das zu Beginn der Oxidation noch vorhandene Eisenhydrid zu einer erhöhten Katalysatoraktivität führt. Dabei aktiviert das Eisenhydrid, welches bei dem Co-Fällungsprozess als primäres Eisenprodukt entsteht, die Sauerstoffmoleküle. Im weiteren Verlauf der Katalyse geht diese hohe Aktivität durch die Umsetzung des Eisenhydrids jedoch wieder verloren.

KANG ET AL. [120] stellten einen weiteren Goldkatalysatortyp her, der eine hohe Aktivität bezüglich der Oxidation von Kohlenmonoxid besaß. Sie belegten die Oberfläche eines Y-Zeolithen mit Gold(III)-Ionen. Bei diesem Katalysatortyp verringerte sich jedoch wiederum seine Aktivität während der Katalyse, weil während der Umsetzung des Kohlenmonoxids die Gold(III)-Ionen zu Goldmetall reduziert werden.

Wie in anderen Studien ebenfalls festgestellt wurde [105], liegt das größte Problem solcher Gold / Metalloxid – Katalysatoren in der Deaktivierung während der Reaktion. HUTCHINGS ET AL. [104] versuchten das Problem zu umgehen, indem sie bei der Herstellung der Katalysatoren den ausfallenden Precursor noch in Lösung gezielt altern ließ. So erhielten sie Au / ZnO- und Au / CuO – Katalysatoren, die auch nach 800-minütiger Reaktion keine Deaktivierung zeigten.

Gold-Aluminiumoxidmembran-Katalysatoren sollten ebenfalls in der Lage sein, Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid zu oxidieren. Dabei sollte ihre Aktivität geringer als bei den $\text{Au} / \text{Fe}_2\text{O}_3$ – Katalysatoren sein, da hier die Goldpartikel über Spacermoleküle an die Aluminiumoxidwand gebunden sind und somit das Metalloxid keinen aktivierenden Einfluss auf die Goldpartikel ausüben kann. Andererseits sollte keine chemische Alterung eintreten, da hier keine Goldionen vorhanden sind, die während der Reaktion zu Goldmetall reduziert werden könnten.

5.2 Herstellung und Charakterisierung der Gold-Aluminiumoxidmembran-Katalysatoren

Die Oxidation von Kohlenmonoxid sollte an unterschiedlich großen Goldpartikeln untersucht werden. Dazu wurden zuerst Aluminiumoxidmembranen (200 nm Porendurchmesser) mit einem Alkoxysilylamin derivatisiert und anschließend mit einem $\text{Au}(1,4 \text{ nm})$ Sol oder mit einem $\text{Au}(7 \text{ nm})$ -Sol oder mit einem $\text{Au}(17 \text{ nm})$ -Sol im Vakuum gefüllt.

Die so hergestellten Katalysatoren wurden mittels transmissionselektronenmikroskopischer Aufnahmen charakterisiert. Abbildung 5-1 zeigt die TEM - Aufnahme einer Aluminiumoxidmembran, die mit 17 nm Goldkolloiden belegt wurde.

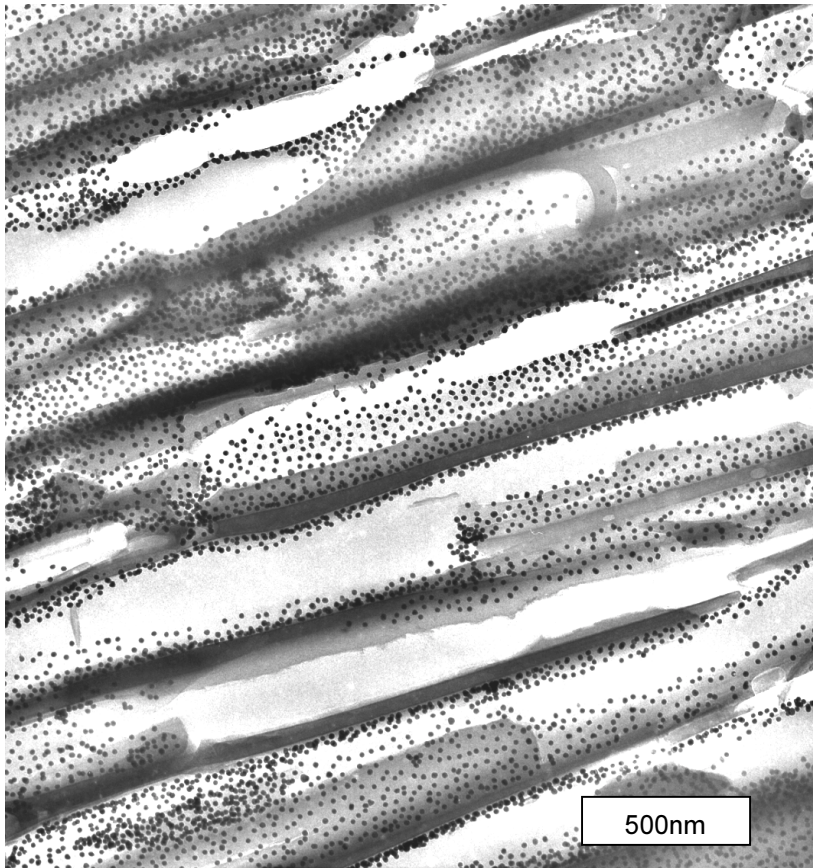


Abbildung 5-1: TEM - Aufnahme einer Aluminiumoxidmembran, die mit 17 nm Goldkolloiden belegt ist

In dem 35000-fach vergrößerten $2,3 \times 2,7 \mu\text{m}^2$ großen Membranausschnitt sind die Porenwände gleichmäßig mit Goldkolloiden belegt. Man erkennt weiterhin, dass die Goldkolloide einzeln fixiert sind und sich keine größeren Aggregate gebildet haben.

Da die Katalyse bei 170°C durchgeführt wird, verändert sich, wie auch Untersuchungen an Palladium und Platinpartikeln zeigten (siehe Kapitel 3), die Größe der Goldpartikel während der Katalyse. Dieser Sachverhalt ist bei kleineren Partikeln noch deutlicher zu erkennen. Abbildung 5-2 zeigt eine TEM - Aufnahme eines 7 nm Goldkatalysators nach der Katalyse bei 170°C .

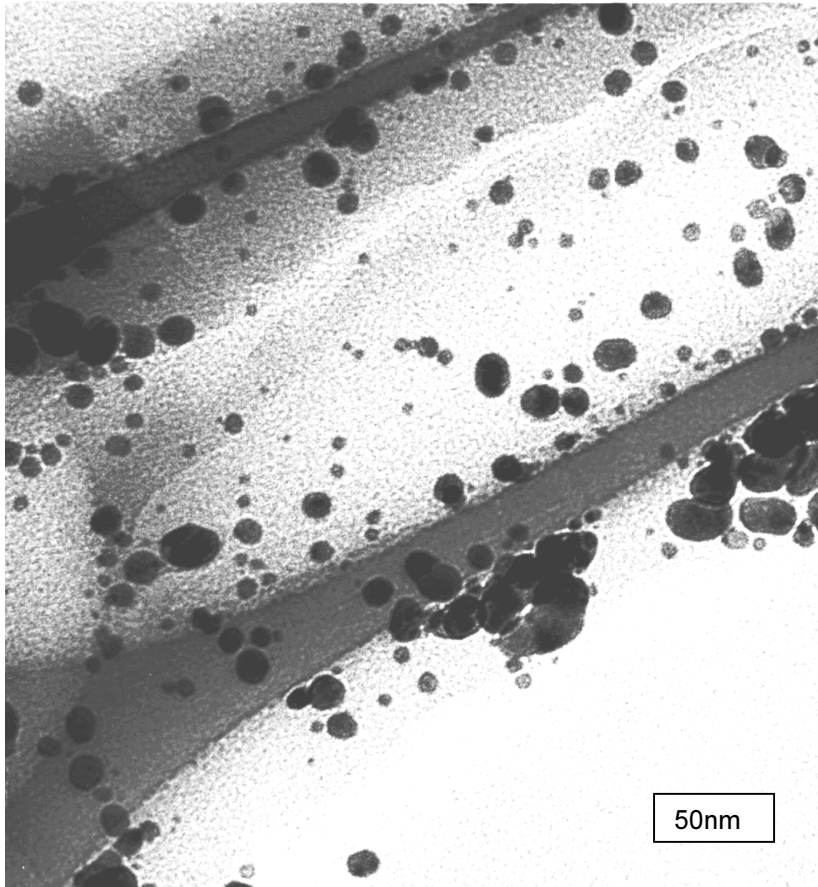


Abbildung 5-2: TEM - Aufnahme eines 7 nm Goldkatalysators nach der Katalyse

In diesem 225000-fach vergrößerten $300 \times 360 \text{ nm}^2$ großen Membranausschnitt erkennt man in der Mitte eine Pore, die mit unterschiedlich großen Goldpartikeln belegt ist. Es gibt nur noch wenige der ursprünglich 7 nm großen Goldkolloide. Unterhalb dieser Pore sieht man eine zweite Pore, auf deren Wand sich zwei größere Ansammlungen von bis zu 30 nm großen Goldpartikeln befinden.

Zu einem ähnlichen Ergebnis kommt man, wenn man einen $\text{Au}_{55}(\text{TPPTS})_{12}\text{Cl}_6$ -Aluminiumoxidmembran-Katalysator (Goldpartikelgröße = 1,4 nm) nach der Reaktion bei 170°C betrachtet. Abbildung 5-3 zeigt einen 95000-fach vergrößerten $700 \times 800 \text{ nm}^2$ großen Ausschnitt eines solchen Katalysators.

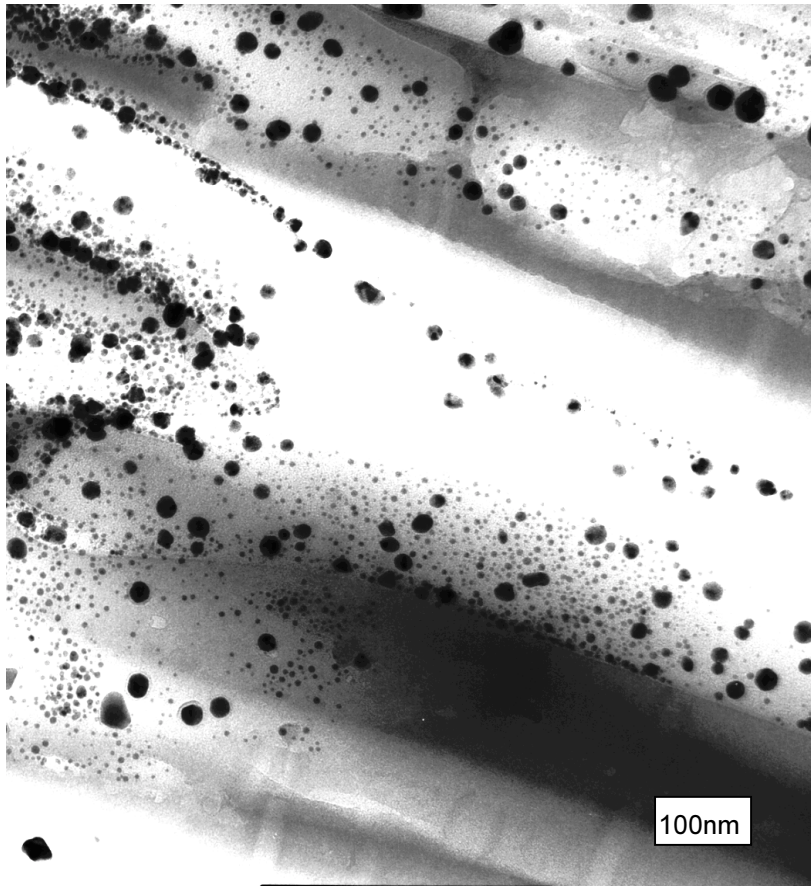
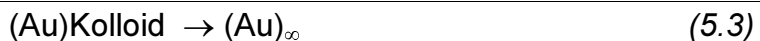
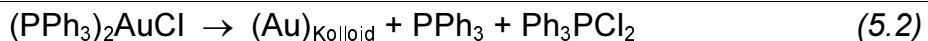


Abbildung 5-3: TEM - Aufnahme eines $\text{Au}_{55}(\text{TPPTS})_{12}\text{Cl}_6$ -Katalysators nach der Katalyse

Die Porenwände weisen einen hohen Bedeckungsgrad von Goldpartikeln auf. Es ist noch eine Vielzahl von kleinen Goldclustern zu erkennen. Weiterhin haben sich aber auch viele bis zu 30 nm große Goldpartikel gebildet.

Die thermische Zersetzung des $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ -Clusters wurde in früheren Arbeiten intensiv untersucht [121]. Schema 5-1 fasst die bei der thermischen Zersetzung des Goldclusters auftretenden Reaktionen zusammen :



Schema 5-1: Reaktionsschema des thermischen Zerfalls von $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ -Clustern

Die thermische Zersetzung beginnt ab 127 °C. Dabei entstehen aus dem $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ -Cluster Goldkolloide, Triphenylphosphangold-(I)-chlorid und Bis(triphenylphosphan)gold-(I)-chlorid (5.1). Im weiteren Verlauf zersetzen sich die gebildeten Phosphan-Gold-Komplexe zu Goldkolloiden, Triphenylphosphan und Dichlorotriphenylphosphan (5.2). Die Goldkolloide zersetzen sich schließlich oberhalb von 500 °C zu metallischem Gold (5.3).

Die thermische Zersetzung von $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ -Cluster in Aluminiumoxidmembranen wurde ebenfalls schon früher untersucht [57]. Dabei wurde festgestellt, dass sich oberhalb von 100 °C Kolloide mit einem Teilchendurchmesser von vier bis fünf Nanometern bilden. Diese Teilchen sind nahezu unverändert stabil bis ca. 500 – 600 °C. Bei weiterer Temperaturerhöhung kommt es zu einem weiteren Anstieg des Teilchendurchmessers. Dieser Verlauf der Kolloidbildung steht mit den Ergebnissen der thermischen Zersetzung der freien Goldcluster im Einklang.

Die weitere Vergrößerung der Goldteilchen kann durch das Verschmelzen der Kolloide erklärt werden, denn der Schmelzpunkt kleiner Kolloide weicht erheblich von dem eines Festkörpers ab. Dabei verringert sich der Schmelzpunkt progressiv mit abnehmendem Teilchenradius [122 – 125]. Demnach besitzt ein zwei bis drei Nanometer großes Kolloid einen Schmelzpunkt von 600 – 800 °C. Die Wechselwirkung zwischen dem Kolloid und der Aluminiumoxidoberfläche und die Wechselwirkung der Kolloide untereinander führt zu einer weiteren Herabsetzung des Schmelzpunktes um ca. 200 °C. Dabei beruht das Teilchenwachstum wahrscheinlich nicht nur auf

Schmelzvorgängen, sondern auch auf thermisch induzierter Diffusion benachbarter Teilchen auf der Aluminiumoxidoberfläche [57].

Durch die zuletzt vorgestellten Zusammenhänge zwischen Temperatur und Teilchengröße lassen sich die nach der Katalyse vorhandenen bis zu dreißig Nanometer großen Goldpartikel erklären, wenn man bedenkt, dass die Oxidation von Kohlenmonoxid bei 170 °C durchgeführt wurde.

5.3 Vergleichende Betrachtung der Katalyseergebnisse

Die katalysierte Oxidation von Kohlenmonoxid wurde in der selben Apparatur (Skizze 7.3) wie die Hydrierung von 1,3-Butadien durchgeführt. Dabei wurde die Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Luft an 17 nm - Goldkatalysatoren, an 7 nm - Goldkatalysatoren und an 1,4 nm - Goldkatalysatoren untersucht.

Die Reaktionen wurden bei 25 °C, 60 °C, 100 °C, 140 °C und bei 170 °C durchgeführt. Die Konzentration des Kohlenmonoxids in der Luft wurde auf ca. 12 Prozent eingestellt, was zu einem O / CO – Verhältnis von 3 : 1 führt. Dieses Gasgemisch wurde mit einer Geschwindigkeit von 160 ml pro Minute durch den Reaktor gepumpt. Die Beladung der Aluminiumoxidmembran-Katalysatoren mit Goldpartikeln betrug bei den 7- und 17 nm Goldteilchen ca. 2,1 Prozent und bei den 1,4 nm – Goldteilchen ca. 1,8 Prozent.

Bis zu einer Temperatur von 140 °C konnte dabei, auch nach mehrstündiger Reaktionsführung, keine katalytische Aktivität bei allen verwendeten Katalysatortypen festgestellt werden. Bei 170 °C zeigten jedoch alle Katalysatortypen eine katalytische Aktivität bezüglich der Oxidation von Kohlenmonoxid.

In Abbildung 5-4 ist der Konzentrationsverlauf während der Katalyse an einem 17 nm - Goldkatalysator dargestellt.

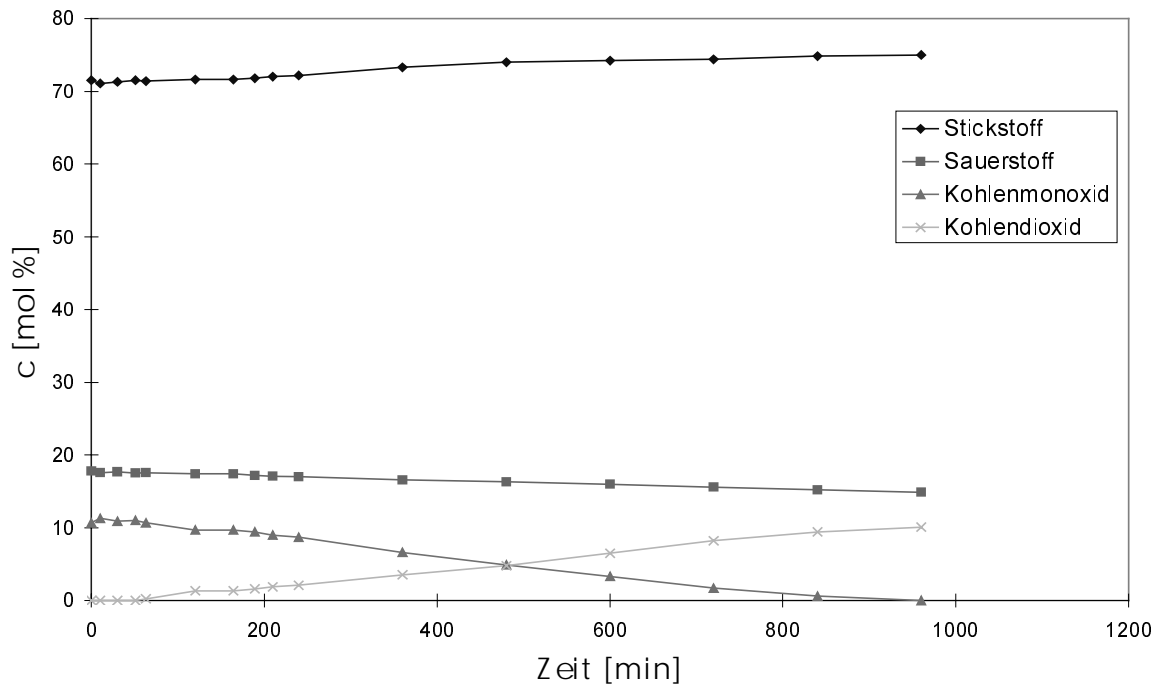


Abbildung 5-4: Konzentrationsverlauf bei der Oxidation von Kohlenmonoxid an 17 nm Goldkolloiden

Betrachtet man den Konzentrationsverlauf von Kohlenmonoxid, so stellt man fest, dass dieses linear innerhalb von 960 min komplett umgesetzt wird. Im dem Maße wie das Kohlenmonoxid verbraucht wird, wird Kohlendioxid gebildet, sodass man feststellen kann, dass Gold-Aluminiumoxidmembran-Katalysatoren prinzipiell geeignet sein könnten um Kohlenmonoxid aus Abgasen zu entfernen. Die Berechnung der Aktivität ergab einen TOF – Wert von $0,78 \text{ min}^{-1}$.

In der nachfolgenden Katalyse wurde die Oxidation von Kohlenmonoxid an einem 7 nm- Goldkatalysator untersucht. Abbildung 5-5 gibt den Konzentrationsverlauf während der Katalyse wieder.

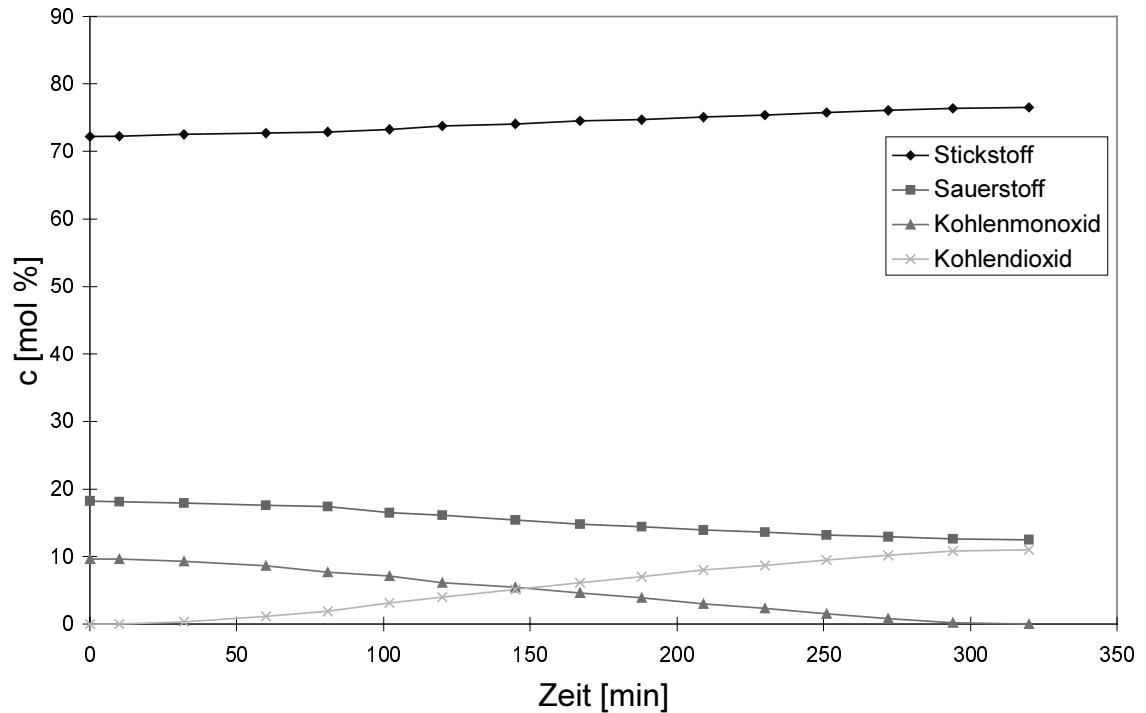


Abbildung 5-5: Konzentrationsverlauf bei der Oxidation von Kohlenmonoxid an 7 nm – Goldkolloiden

Der Verlauf der Gaskonzentrationen während dieser Katalyse ähnelt dem vorherigen. Hier wird ebenfalls in dem Maße Kohlendioxid gebildet, wie Kohlenmonoxid verbraucht wird. Die Geschwindigkeit, mit der die Umsetzung erfolgt, ist jedoch höher als zuvor, was sich auch in der höheren Aktivität ($0,96 \text{ min}^{-1}$) widerspiegelt.

Zuletzt wurde die Oxidation von Kohlenmonoxid an 1,4 nm-Goldkatalysatoren untersucht. Abbildung 5-6 gibt den Konzentrationsverlauf für diese Katalyse wieder.

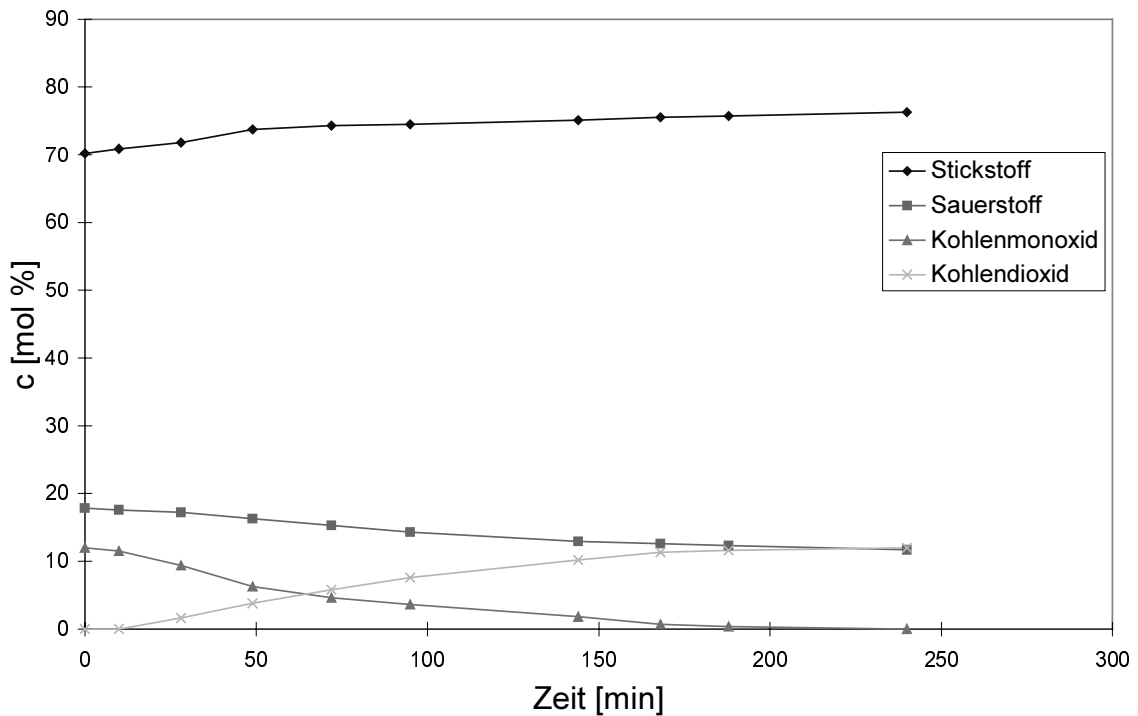


Abbildung 5-6: Konzentrationsverlauf bei der Oxidation von Kohlenmonoxid an 1,4 nm – Goldclustern

Vergleicht man diesen Konzentrationsverlauf mit den vorherigen, so stellt man fest, dass die Umsetzung des Kohlenmonoxid nicht mehr linear verläuft. In den ersten zehn Minuten wird das Kohlenmonoxid nur langsam umgesetzt. Danach steigt die Reaktionsgeschwindigkeit an, um sich gegen Ende der Reaktion wieder zu verlangsamen.

Eine Erklärung für dieses Verhalten ist wohl darin zu sehen, dass zu Beginn der Reaktion die Goldcluster komplett mit Liganden umgeben sind, sodass die reaktiven Zentren für die Kohlenmonoxidmoleküle schlecht zugänglich sind. Im Verlauf der Reaktion, die bei 170 °C durchgeführt wird, spalten sich immer mehr Liganden von der Goldoberfläche ab, so dass sich die CO – Moleküle anschließend leichter an die aktiven Zentren anlagern können. Erhitzt man die Goldcluster über einen längeren Zeitraum, so entstehen immer größere Goldpartikel (siehe Abbildung 5-3), was, wie in den Kapiteln zuvor schon festgestellt, zu einer geringeren Aktivität des Katalysators führt. Die Aktivität ($3,21 \text{ min}^{-1}$) der 1,4 nm-Goldkatalysatoren ist jedoch ca. 3,5 mal höher als die der 18 nm- und der 7 nm- Goldkatalysatoren.

Um den thermischen Alterungsprozess weiter zu untersuchen, wurde der selbe 1,4 nm - Goldkatalysator noch dreimal einer Katalyse unter den gleichen Bedingungen unterzogen. In Abbildung 5-7 wird der Konzentrationsverlauf der vierten Katalyse dargestellt.

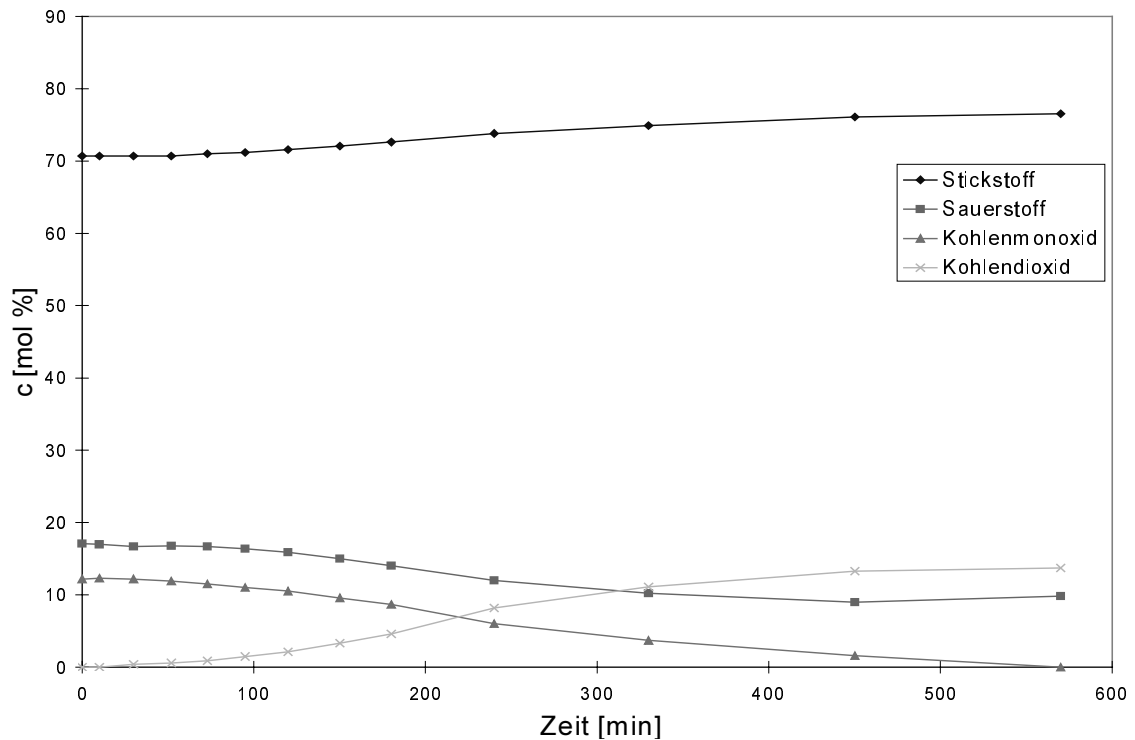


Abbildung 5-7: Konzentrationsverlauf bei der Oxidation von Kohlenmonoxid an „Au₅₅(TPPTS)₁₂Cl₆-Partikeln“ nach 3 Katalysen

Nach drei durchgeführten Katalysen haben sich immer größere Goldpartikel gebildet (siehe Abbildung 5-3), was sich in einer nur halb so großen Aktivität ($1,50 \text{ min}^{-1}$) widerspiegelt. Wie an den 7 nm und 17 nm großen Goldteilchen verläuft die Umsetzung des Kohlenmonoxid nun auch an den durch die hohen Temperaturen größer gewordenen Goldkolloiden, die aus den Au₅₅(TPPTS)₁₂Cl₆-Clustern entstanden sind, gleichmäßiger.

Vergleicht man alle drei Goldkatalysatoren miteinander, so stellt man fest, dass die kleinsten Goldpartikel, wie erwartet, die höchste Aktivität aufweisen. Dabei ungeklärt bleibt jedoch der Einfluss der unterschiedlichen Liganden (17 nm - Citrat [25]; 1,4 nm – TPPTS [27]; 7 nm TPPTS und Gerbsäure [126]), mit denen die Goldpartikel stabilisiert sind.

Vergleicht man weiter die Aktivität dieser Goldkatalysatoren mit denen, die HARUTA ET AL. untersucht haben, so stellt man fest, dass sie nicht so aktiv sind wie die $\text{Au} / \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – Katalysatoren, die schon unterhalb von $0\text{ }^\circ\text{C}$ eine hohe Aktivität zeigen. Diese Katalysatoren sind aber, wie zuvor schon festgestellt wurde, nur für einen kurzen Zeitraum aktiv.

Die $1,4\text{ nm}$ -, 7 nm - und 17 nm Gold-Katalysatoren zeigen in den selben Temperaturbereichen wie $\text{Au} / \text{Al}_2\text{O}_3$ – Katalysatoren, die nach der Impregnationsmethode hergestellt wurden, katalytische Aktivität. Goldpulver-Katalysatoren zeigen hingegen erst bei um $100\text{ }^\circ\text{C}$ höheren Temperaturen eine katalytische Aktivität bezüglich der Oxidation von Kohlenmonoxid [117].

Vergleicht man die $1,4\text{ nm}$ -, 7 nm - und 18 nm Goldkatalysatoren mit den Au / ZrO_2 – Katalysatoren von KNELL ET AL. [111], so stellt man fest, dass alle drei Goldkatalysatoren schon bei niedrigeren Temperaturen als der Au / ZrO_2 – Katalysator katalytisch aktiv sind. Die Au / ZrO_2 – Katalysatoren zeigen, je nach Höhe der Goldbeladung, erst oberhalb von $300\text{ }^\circ\text{C}$ eine katalytische Aktivität. Weiterhin verläuft die Deaktivierung der Au / ZrO_2 – Katalysatoren schneller als bei den $1,4\text{ nm}$ – Goldkatalysatoren. Schon nach dreistündiger Reaktion zeigen die Au / ZrO_2 – Katalysatoren eine nur noch halb so große Aktivität wie zu Beginn der Katalyse. Dieser Trend setzt sich weiter fort, sodass nach fünfzehnstündiger Versuchsdauer die Aktivität auf ein Drittel der anfänglichen Aktivität gefallen ist [111]. Die $1,4\text{ nm}$ – Goldkatalysatoren besitzen auch nach über dreißigstündiger Katalyse immerhin noch die Hälfte der ursprünglichen Aktivität.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass man auf verschiedene Weise Nanopartikel von Übergangsmetallen in nanoporöse Aluminiumoxidmembranen einbringen kann. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass sich diese Übergangsmetall-Aluminiumoxidmembran-Katalysatoren durch eine hohe katalytische Aktivität bei niedrigen Temperaturen auszeichnen.

Durch anodische Oxidation von Aluminiumplatten in polyprotischen Säuren können nanoporöse Aluminiumoxidmembranen hergestellt werden. Damit sich solche Aluminiumoxidmembranen für die Gasphasenkatalyse eignen, müssen sie über einen genügend großen Porendurchmesser verfügen, um den Katalysatorpartikeln den benötigten Platz zu bieten und den hindurchströmenden Reaktionsgasen einen nicht zu hohen Widerstand entgegenzusetzen. Indem man die anodische Oxidation bei 150 Volt in zweiprozentiger Phosphorsäure durchführte, wurden Membranen mit einem Porendurchmesser von ca. 280 nm erhalten. Dass hierbei ein fast doppelt so hohes Verhältnis von Porendurchmesser zur verwendeten Spannung wie bei der Herstellung in Schwefel- oder Oxalsäure erhalten wird, liegt an der Tatsache, dass die Phosphorsäure das Aluminiumoxid stärker löst als Schwefel- oder Oxalsäure, was zu einer Weitung der Poren führt. Daraus ergibt sich die weitere Konsequenz, dass man ein schnelles Wachstum der Membranschicht benötigt, damit nicht gleich viel Aluminiumoxid von der Aluminiumplatte gelöst wie gebildet wird. Dies wurde erreicht, indem man die anodische Oxidation bei vergleichsweise hoher Temperatur (10 °C) durchführte, da generell die Wachstumsgeschwindigkeit der Oxidschicht mit steigender Temperatur zunimmt.

Palladium-Aluminiumoxidmembran-Katalysatoren sind durch zwei unterschiedliche Verfahren zugänglich:

In dem ersten Verfahren wurde Tetraamminpalladium(II)nitrat in den Poren einer Aluminiumoxidmembran thermisch zersetzt. Diese Methode hat den Vorteil, dass sie preiswert und wenig zeitintensiv ist, was für kommerzielle Anwendungen von Bedeutung ist. Dabei wurde eine gleichmäßige Belegung

der Porenwände mit möglichst kleinen Partikeln dann erzielt, wenn man die Membranen nur ein bis zweimal mit einer nicht zu konzentrierten Tetraamminpalladium(II)nitrat – Lösung (1,7 Gew.% Pd) füllt und diese Membran nach dem Trocknen bei niedrigen Temperaturen (320 °C) tempert. Diese Membranen enthielten hauptsächlich 7,5 nm große Partikel. Weiterhin bildeten sich bis zu 20 nm große Partikel, in denen sich ein Hauptteil der gesamten Palladiummasse vereinigt, was zu einer niedrigeren Aktivität bezüglich der Hydrierung von 1,3-Butadien führte. Diese Katalysatoren wiesen eine ähnlich hohe Aktivität bezüglich der Hydrierung von 1,3-Butadien wie 3,15 nm – 3,6 nm großen Palladiumkatalysatoren, die auf Aluminiumoxidpulver aufgebracht wurden, auf.

In einem weiteren Verfahren wurden Aluminiumoxidmembranen mit PdDDSiMe(OMe)_2 derivatisiert. Dadurch erhielt man einzeln an der Porenwand über Spacermoleküle fixierte Palladiumatome. Durch das Erhitzen dieser derivatisierten Membranen erhielt man Palladiumkolloide, deren Größe durch die Temperatur über einen weiten Bereich gesteuert werden kann. So wurden Palladiumkolloide mit einer Größe von 2,5 nm (100 °C) bis zu 64 nm (1000 °C) zugänglich. Membranen, die kleine Palladiumpartikel enthalten, zeichnen sich durch eine hohe und gleichmäßige Belegung der Porenwände mit annähernd uniformen Partikeln aus. Die 2,5 nm Palladiumpartikel zeigten schon bei Zimmertemperatur hohe katalytische Aktivität. Die Aktivität dieser Palladiumkatalysatoren ließ sich noch weiter steigern, indem man die Liganden, die sich auf der Metalloberfläche befinden, durch Calcinieren bei 400 °C entfernte. Dadurch verdoppelt sich zwar die Größe der Palladiumpartikel, aber diese ligandfreien Palladiumpartikel wiesen eine dreimal so hohe Aktivität auf. Durch die Einstellung geeigneter Katalyseparameter, wie die Erhöhung des Gasdurchsatzes durch die Poren, konnte so eine vierzig mal höhere Aktivität (bei Zimmertemperatur) als mit 3,15 nm – 3,6 nm großen Palladiumkatalysatoren erzielt werden. Da, wie die Bestimmung der Aktivierungsenergie zeigte, die Reaktion bei Zimmertemperatur so schnell ist, dass äußere Transportvorgänge geschwindigkeitsbestimmend werden, ist eine weitere Steigerung der Aktivität durch Erhöhung des Gasdurchsatzes möglich. Dazu

müssen jedoch Membranen hergestellt werden, die eine höhere mechanische Stabilität aufweisen.

Platin-Aluminiumoxidmembran-Katalysatoren wurden ebenfalls durch Zersetzen von Tetraamminplatin(II)nitrat hergestellt. Hierbei wurde ebenfalls eine hohe Bedeckung der Porenwände mit kleinen Partikeln dann erreicht, wenn die Membranen nur einmal mit einer nicht zu konzentrierten Lösung (1,3 Gew.% Pt) gefüllt und anschließend bei 320 °C getempert wurde. Diese Platinkatalysatoren zeigten eine ähnlich hohe Aktivität bezüglich der Hydrierung von 1,3-Butadien wie Palladiumkatalysatoren, die nach der selben Methode hergestellt wurden.

Indem man Aluminiumoxidmembranen zuerst mit einem Alkoxysilylamin derivatisierte und anschließend mit Platinclustern belegte, waren Katalysatoren zugänglich, bei denen man die Platinpartikelgröße im Voraus einstellen konnte. Dabei wurden unstabilisierte zwei Nanometer große Platincluster und mit Phen* stabilisierte zwei Nanometer große Platincluster verwendet. Die Poren dieser Katalysatoren waren gleichmäßig von Platinclustern bedeckt. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass diese Platincluster einzeln an der Porenwand fixiert waren und nicht zu größeren Aggregaten koagulierte. Wie erwartet zeigten die unstabilisierten Platincluster eine höhere Aktivität als die mit Phen* stabilisierten Cluster. Ihre Aktivität war doppelt so hoch und sogar zehnmal höher als die der Platinkatalysatoren, die durch das Zersetzen von Tetraamminplatin(II)nitrat hergestellt wurden.

Eine Motivation für diese Arbeit lag in der Aktivitätserhöhung durch den Einsatz von Membrankatalysatoren. Mit ihrer Hilfe sollte der Kontakt der Reaktionspartner verbessert und somit eine höhere Aktivität erzielt werden. Dieser Sachverhalt wurde durch den Vergleich der Katalyseergebnisse eines intakten Membran-Katalysators mit einem Katalysator, dessen Porenstruktur durch Mörsern zerstört war, untersucht. Dabei zeigte der Katalysator mit intakter Porenstruktur eine sechzigmal höhere Aktivität als der gemörserte Katalysator.

Die durch die bisherigen Untersuchungen erworbenen Erkenntnisse wurden anschließend genutzt, um bestehende Katalysatoren von höherer industrieller Bedeutung zu verbessern. Dazu schien die katalytische Reinigung toxischer Verbrennungsabgase besonders geeignet, da diese Abgase ein weltweites Problem darstellen und die heute verwendeten Katalysatoren erst bei höheren Temperaturen wirksam sind.

Um die toxischen Bestandteile eines Modellabgases in nicht toxische Gase zu überführen, wurden Aluminiumoxidmembran-Katalysatoren hergestellt, die eine auch in der Automobilindustrie verwendete gängige Zusammensetzung der katalytisch wirksamen Metalle enthielten. Es wurden Pt / Rh – Katalysatoren, Pt / Pd / Rh – Katalysatoren, Pd / Rh – Katalysatoren und Palladiumkatalysatoren durch thermische Zersetzung entsprechender Metallsalze in den Poren der Aluminiumoxidmembranen hergestellt. So wurden Katalysatoren hergestellt, die zwar eine hohe Belegung mit Katalysatorpartikeln aufwiesen, die Hauptmasse dieser Partikel war aber in dreißig bis fünfzig Nanometer großen Teilchen enthalten, was sich negativ auf die Aktivität solcher Katalysatoren auswirkte. Diese Katalysatoren zeigten bis zu einer Temperatur von 175 °C keine katalytische Aktivität bezüglich der oxidativen bzw. reduktiven Schadstoffumwandlung. Um diese Katalysatoren weiter untersuchen zu können, mussten die Reaktionen bei höheren Temperaturen durchgeführt werden, was jedoch aus apparativen Gründen nicht möglich war.

Da Cluster und Kolloide eine wesentlich höhere Aktivität als die durch thermische Zersetzung erhaltenen Partikel aufweisen, könnten effizientere Katalysatoren durch das Einbringen von präformierten Pt-, Pd- und Rh-Kolloiden in eine mit Alkoxysilylaminen derivatisierte Membran zugänglich werden. Dieses Vorhaben scheiterte aber an der zu geringen Stabilität der zur Verfügung stehenden Rhodiumkolloide.

Die Entfernung von Kohlenmonoxid aus Industrie-, Automobil- und Hausbrandabgasen stellt ein weiteres Problem in der Luftreinigung dar, denn Kohlenmonoxid ist ein schweres Atemgift. Die heute verwendeten

Katalysatoren zeigen meist erst bei höheren Temperaturen katalytische Aktivität und verlieren schon nach kurzer Zeit einen großen Teil ihrer Aktivität.

Um Kohlenmonoxid oxidativ aus einem Modellabgas zu entfernen, wurden Gold-Aluminiumoxidmembran-Katalysatoren verwendet, die durch das Einbringen geeigneter Goldpartikel in eine mit Alkoxysilylaminen derivatisierte Membran hergestellt wurden. So wurden 1,4 nm-, 7 nm- und 17 nm – Goldkatalysatoren hergestellt. Diese Katalysatoren zeichneten sich durch eine hohe und gleichmäßige Bedeckung der Porenwände mit Goldpartikeln aus.

Wie erwartet, zeigten die Katalysatoren, welche die kleinsten Goldpartikel enthielten, die höchste Aktivität. Diese Goldkatalysatoren sind im Vergleich mit den neuartigen Au / α -Fe₂O₃ – Katalysatoren von HARUTA ET AL., die schon unterhalb der Zimmertemperatur aktiv sind, erst bei 170 °C aktiv, verlieren ihre katalytische Aktivität jedoch nicht nach kurzer Zeit wie die Au / α -Fe₂O₃ – Katalysatoren.

7 Allgemeine Versuchsbeschreibung

7.1 Aluminiumoxidmembranen

7.1.1 Vorbehandlung der Aluminiumbleche

Um Fett und eventuell vorhandene Aluminiumoxidreste von den Aluminiumblechen zu entfernen, tauchte man die Bleche mehrere Minuten in eine 90 °C warme Lösung aus Kaliumdichromat und verdünnter Phosphorsäure. Diese Lösung stellt man aus 12 g Kaliumdichromat, das man in 50 g 50-prozentiger Phosphorsäure löst und dann auf 250 ml verdünnt, her. Anschließend wurden die Aluminiumbleche gründlich mit Wasser gespült und getrocknet.

Die gereinigten Bleche elektropolierte man anschließend in einer Lösung aus 960 ml 96-prozentiger Schwefelsäure und 640 ml 85-prozentiger Phosphorsäure in einem 2 l Becherglas bei einer Temperatur von 70 – 80 °C. Danach wurde das Blech schnell aus der Polierlösung gezogen und unverzüglich zuerst mit kaltem und dann mit heißem Wasser gewaschen. Dann wurde das Blech mit Aceton gespült und im Heißluftstrom getrocknet. Das so gereinigte und polierte Blech soll danach möglichst schnell der anodischen Oxidation unterzogen werden.

7.1.2 Anodische Oxidation der Aluminiumbleche

Die Reaktion wurde in einem runden, ca. 12 l fassenden, Kunststoffbehälter unter Rühren und Kühlung durchgeführt. Da die Oxidation bei 10 °C erfolgte, wurde der Reaktor durch Bekleben mit Armaflex gegen Wärmezufuhr von Außen geschützt. Durch Verwendung eines Laborkühlgerät der Firma JULABO (F20-C) erreichte man die Kühlung des Elektrolyten. Das elektropolierte Aluminiumblech (Anode) wurde zusammen mit einer Bleikathode in den Elektrolyten (zweiprozentige Phosphorsäure) gehängt. Die anodische Oxidation erfolgte dann bei 150 V. Nachdem die geforderte Reaktionszeit abgelaufen war, erfolgte die Reduktion der Spannung. Üblicherweise wird die Spannung in 5 % Schritten bis zum Erreichen von 6 V und danach in 0,3 V Schritten reduziert. Nach einem Reduktionsschritt soll dabei die Geschwindigkeit des

Stromanstieges auf ca. 75 % der Maximalgeschwindigkeit gefallen sein, erst dann wird die Spannung weiter reduziert. Die Endspannung betrug hierbei 0,5 V. Die Strom-Spannungsversorgung wurde durch das Netzgerät *EA-PS 7150-020* der Firma ELEKTRO - AUTOMATIK gewährleistet. Das Aluminiumblech, welches nun die Aluminiumoxidmembran trug, tauchte man nach der Spannungsreduktion in 25-prozentige Schwefelsäure. Dadurch wurde ein Teil der Barrierschicht aufgelöst. Der dabei entstandene Wasserstoff hob die Oxidschicht vom Metall ab. Die noch leicht anhaftende Oxidschicht wurde mit Wasser gewaschen und im Heißluftstrom getrocknet. Anschließend konnte die Oxidschicht vorsichtig von dem Aluminiumblech gelöst werden. Abbildung 7-1 zeigt eine Skizze der zur Anodisierung verwendeten Apparatur.

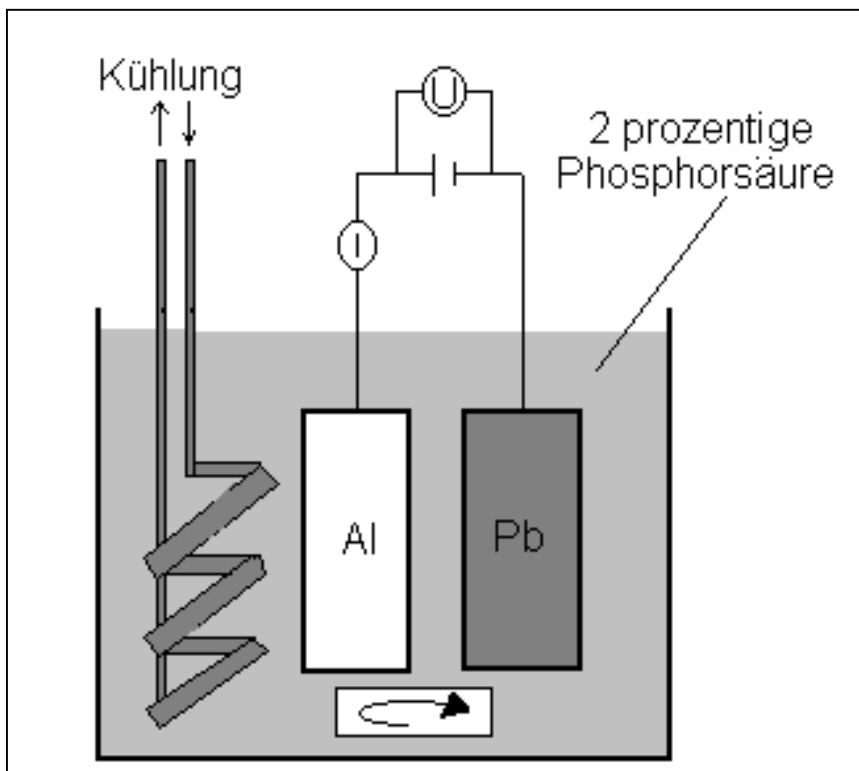


Abbildung 7-1: Schematische Darstellung der zur Anodisierung verwendeten Apparatur

7.2 Herstellung der Katalysatoren

7.2.1 Herstellung von Palladium-Aluminiumoxidmembran-Katalysatoren

7.2.1.1 Herstellung eines Pd-Katalysators durch thermische Zersetzung von Tetraamminpalladium(II)nitrat in den Poren einer Aluminiumoxidmembran

Verwendet man zur Herstellung der Membran-Katalysatoren Aluminiumoxidmembranen der Firma MERCK (Anodisc 200 nm), so muss man zuerst den angeklebten Polymerfilm, der den Membranen zusätzliche mechanische Stabilität verleiht, entfernen.

Dazu tauchte man die Membran für 5 Minuten in ein Becherglas mit siedendem Cyclohexan und danach für weitere 5 Minuten in ein Becherglas mit siedendem Aceton. Anschließend wurde sie 10 Minuten im Trockenschrank bei 120 °C getrocknet. Nachdem die Membran auf Zimmertemperatur abgekühlt war, wurde sie mit einer wässrigen Tetraamminpalladium(II)nitrat-Lösung gefüllt. Dazu gab man die Membran in einen 50 ml Weithalsrundkolben mit Gasanschluss, in dem sich 10 ml Palladium-Lösung befanden und evakuierte dann im Wasserstrahlvakuum. Die Füllungsdauer wurde zwischen 30 Minuten und 4 Stunden in 30 Minutenschritten variiert. Dabei wurden sowohl eine 0,33-, wie auch eine 1,7-, und eine 10-prozentige Tetraamminpalladium(II)nitrat-Lösung verwendet.

Um Palladiumkolloide zu erhalten, temperte man die gefüllten Membranen anschließend. Dazu legte man die Membran zwischen zwei mit Wasser befeuchtete Stahlringe, die dann in ein Quarzrohr geschoben wurden. Dieses Quarzrohr führte man in einen Röhrenofen ein und leitete während des Temperns einen leichten Stickstoffstrom durch das Quarzrohr. Dabei wurde die Temperatur zwischen 300 °C und 700 °C in 100 °C – Schritten und die Temperzeit zwischen einer und acht Stunden variiert. Nach diesem Verfahren sind Membranen hergestellt worden, die ein-, zwei-, drei-, vier- oder fünfmal gefüllt wurden.

Nach dem Tempern waren die zuvor weißen Membranen schwarz. Abbildung 7-2 zeigt eine schematische Skizze der zum Tempern verwendeten Apparatur.

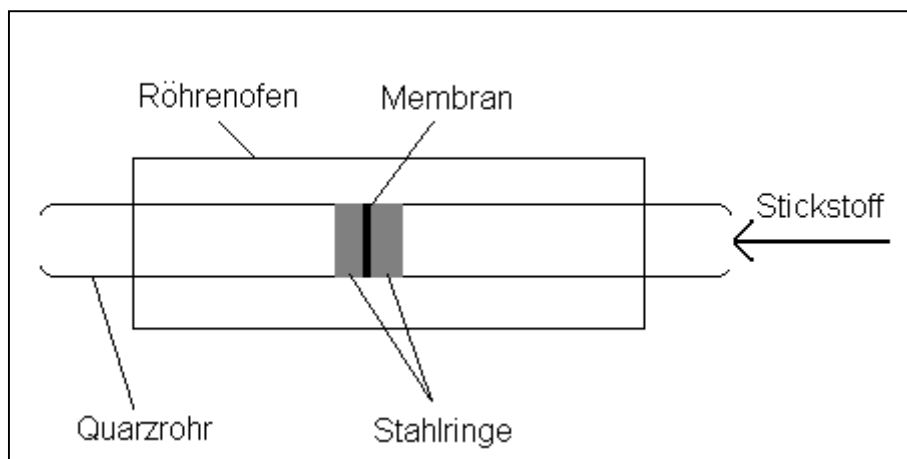


Abbildung 7-2: Schematische Darstellung der Temperapparatur

7.2.1.2 Herstellung eines Pd-Katalysators durch Derivatisierung einer Aluminiumoxidmembran mit PdDDSiMe(OMe)_2

Es wurden nur Membranen verwendet, denen zuvor nach Kapitel 7.2.1.1 der Polymerring entfernt wurde. Die Derivatisierung wurde in einem 50 ml Rundkolben mit Rückflusskühler und Quecksilberblasenzähler unter Wasserausschluss in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Dazu gab man die Membran in eine Lösung aus ca. 100 mg PdDDSiMe(OMe)_2 und 10 ml wasserfreiem Toluol und erhitze anschließend 20 Stunden unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung auf Zimmertemperatur wurde die Membran aus dem Rundkolben entnommen und dreimal mit Toluol und zweimal mit Aceton gewaschen. Anschließend wurde sie bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet.

Den soeben beschriebenen Vorgang wiederholte man ein zweites oder drittes Mal bis die gewünschte Beladung, welche man durch Auswiegen ermittelte, erreicht war. Bei mehrmaligem Füllen der Membran veränderte sich ihre Farbe von hellbraun über braun nach schwarzbraun.

Um die Größe der Palladiumnanopartikel zu verändern, wurde die derivatisierte Membran anschließend bei verschiedenen Temperaturen, wie in Kapitel 7.2.1.1 beschrieben, getempert. Es wurden Membranen hergestellt, die bei 120 °C, bei 200 °C, bei 400 °C und bei 700 °C getempert wurden.

7.2.2 Herstellung von Platin-Aluminiumoxidmembran-Katalysatoren

7.2.2.1 Herstellung eines Pt-Katalysators durch Derivatisierung einer Aluminiumoxidmembran mit AAMSi und anschließender Immobilisierung von Platinclustern

Die Reaktion wurde in einem 50 ml Rundkolben mit Rückflusskühler und Quecksilberblasenzähler unter Wasserausschluss in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Dazu gab man eine vom Polymerfilm befreite Membran in eine Lösung aus 10 ml wasserfreiem Cyclohexan und 1 ml AAMSi und erhitze 20 Stunden unter Rückfluss. Um Silanreste von der Membranoberfläche zu entfernen, entnahm man die Membran nach dem Abkühlen der Reaktionslösung auf Zimmertemperatur aus dem Reaktionskolben und legte sie in ein mit 20 ml Cyclohexan gefülltes 50 ml Becherglas. Anschließend erhitze man 3 Minuten bis zum Sieden. Danach wurde die Membran zweimal mit Aceton gewaschen und bei 120 °C im Trockenschrank 10 Minuten getrocknet.

Die Immobilisierung der Platincluster an den Porenwänden erreichte man durch das Eindringen der Clusterlösung im Vakuum. Dazu legte man die zuvor derivatisierte Membran in einen 50 ml Weithalskolben mit Gasanschluss. Nach der Zugabe von 5 ml Platinsol (2 nm unstabilisiert) wurde der Kolben verschlossen. Anschließend legte man für 5 Minuten Wasserstrahlvakuum an. Nach 5 Stunden wurde die Membran entnommen, dreimal mit Wasser gewaschen und bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet. Dieser soeben beschriebenen Vorgang wurde noch viermal wiederholt. Nach jedem Füllvorgang änderte sich die Farbe der Membran. Zuerst war sie weiß, dann hellgrau, dann dunkelgrau und zuletzt schwarz-glänzend.

Nach diesem Verfahren wurden ebenfalls Cluster, die mit Phen* stabilisiert waren, an den Porenwänden immobilisiert. Diese Katalysatoren wurden ebenfalls fünfmal mit einem Platinsol (2 nm; Phen* stabilisiert) im Vakuum gefüllt. Die Membranen veränderten nach jedem Füllen ihre Farbe. Zuerst waren sie hellbraun, dann braungrau und zuletzt schwarzbraun.

7.2.2.2 Herstellung eines Pt-Katalysators durch thermische Zersetzung von Tetraamminplatin(II)nitrat in den Poren einer Aluminiumoxidmembran

Um Aluminiumoxidmembranen mit Platinclustern zu füllen, gab man sie in einen 50 ml Weithalsrundkolben mit Gasanschluss, in dem sich 10 ml der Platin-Lösung befanden und evakuierte dann im Wasserstrahlvakuum. Zum Einsatz kamen dabei eine 0,33-, eine 1,3- und eine 10-prozentige wässrige Tetraamminplatin(II)nitrat – Lösung. Die Füllungsdauer wurde zwischen 30 Minuten und 4 Stunden variiert. Anschließend temperte man die gefüllten Membranen in einem Röhrenofen nach dem zuvor unter Kapitel 7.2.1.1 beschriebenen Verfahren. Die Temperatur wurde dabei zwischen 300 °C und 700 °C in 100 °C – Schritten und die Temperzeit zwischen einer und acht Stunden variiert. So waren Membranen zugänglich, die einmal, zweimal, dreimal, viermal oder fünfmal gefüllt waren. Beim Tempern wurden die zuvor weißen Membranen schwarz.

7.2.3 Herstellung von Aluminiumoxidmembran-Katalysatoren, die mit Pt-, Pd- und Rh-Nanopartikeln belegt sind

Zur Herstellung der Abgaskatalysatoren wurden Aluminiumoxidmembranen, wie unter Kapitel 7.2.1.1 beschrieben, im Vakuum mit wässrigen Edelmetallsalzlösungen gefüllt und anschließend getempert.

Zuerst stellte man wässrige Lösungen von Tetraamminpalladium(II)nitrat, Tetraamminplatin(II)nitrat und Rhodium(III)nitrat her, die jeweils 1,78 Prozent Metall beinhalteten. Aus diesen „Grundlösungen“ wurden nun Gemische angesetzt, die unterschiedliche Metallverhältnisse aufwiesen. Tabelle 7.1 zeigt die zum Füllen der Membranen verwendeten Mischungen.

Tabelle 7-1: Auflistung der zum Füllen der Membranen verwendeten wässrigen Lösungen

Mischung	Platinanteil	Palladiumanteil	Rhodiumanteil
1	0	1	0
2	5	0	1
3	0	10	1
4	0	1	1
5	1	1	1
6	1	5	1
7	1	10	1

Beim Tempern wurde, anders als in Kapitel 7.2.1.1 beschrieben, zuerst eine halbe Stunde bei 300 °C unter Stickstoffatmosphäre und anschließend eine Stunde bei 400 °C mit einem Wasserstoffstrom gearbeitet.

Die mit den oben beschriebenen Mischungen gefüllten gelblich-weißen Membranen waren nach dem Tempern schwarz.

7.2.4 Herstellungen von Gold-Aluminiumoxidmembran-Katalysatoren durch Derivatisierung einer Aluminiumoxidmembran mit AAMSi und anschließender Immobilisierung von Goldclustern oder Goldkolloiden

Wie in Kapitel 7.2.1.1 beschrieben wurden die Aluminiumoxidmembranen zuerst mit AAMSi unter Rückfluss über Nacht derivatisiert. Die Immobilisierung erfolgte danach durch Einbringen verschiedener Goldsole in die Poren unter Vakuum. Dabei verwendete man ein 17 nm Goldsol, ein 7 nm Goldsol und ein 1,4 nm Goldsol. Die Membranen wurden alle fünfmal gefüllt. Die mit dem 17 nm Goldkolloiden gefüllte Membran wurde beim Füllen blau-violett, die mit den 7 nm Goldkolloiden gefüllte Membran dunkelrot und die mit 1,4 nm Goldclustern gefüllte Membran rotbraun.

7.3 Synthese eines 2 nm – Platinsols

Die benutzten Glasgeräte wurden vor jedem Versuch zuerst mit siedendem Königswasser und anschließend mehrmals mit heißem VE-Wasser gereinigt.

Die Synthese des Platinsols wurde nach der schon langen bekannten Citratmethode durchgeführt [25 - 27]. Hierzu erhitzte man 1,6 l VE-Wasser in einem 2 l Becherglas zum Sieden. Unter ständigem Rühren gab man 13,5 ml einer 0,66-prozentigen Hexachloroplatinsäure – Lösung (6,5875 g / l) zu. Nach einer Minute wurden 80 ml einer einprozentigen wässrigen Trinatriumcitrat – Lösung zugegeben. Danach erhitzte man unter Rühren für weitere vier Stunden. Die Lösung färbte sich nach wenigen Minuten schwarz.

7.4 Synthese eines 17 nm – Goldsols

Die Herstellung des Sols erfolgte nach der von LEHNERT [27, 127] abgewandelten Citratmethode, die auf TURKEVICH [25] zurück geht.

Alle verwendeten Glasgeräte wurden zuvor mit siedendem Königswasser und anschließend mit heißem VE-Wasser gereinigt. Unter Rühren erhitzte man in einem 2 l Becherglas 1600 ml VE-Wasser zum Sieden. Anschließend wurde das siedende VE-Wasser mit 16 ml einer einprozentigen Tetrachlorogoldsäurelösung versetzt. Danach gab man 80 ml einer einprozentigen wässrigen Trinatriumcitratlösung zu und erhitzte eine weitere Stunde unter Rühren. Die nach der Zugabe der Tetrachlorogoldsäure gelbe Lösung wurde nach der Zugabe der Citratlösung zuerst violett und anschließend rubinrot.

7.5 Durchführung der katalytischen Untersuchungen

Vor Beginn der Reaktion wurde die gesamte Anlage mit einem Inertgas (N_2) gespült. Die Edukte mischte man in der Bürette im gewünschten Verhältnis und leitete sie durch Öffnen der Hähne 3, 4 und 8 in die Apparatur. Dabei umging man den Reaktor durch Öffnen der Hähne 5 und 6 in einem Bypass. Die in der Abbildung 7-3 schematisch dargestellte Apparatur bestand aus Duranglas. In ihr wurden die Reaktanden durch eine Membranpumpe *N010ST.16E* der Firma

KNF Neuberger im Kreislauf gepumpt. Die Einstellung der Gasgeschwindigkeit erfolgte durch ein Rotameter der Firma Bailey / Fischer / Porter.

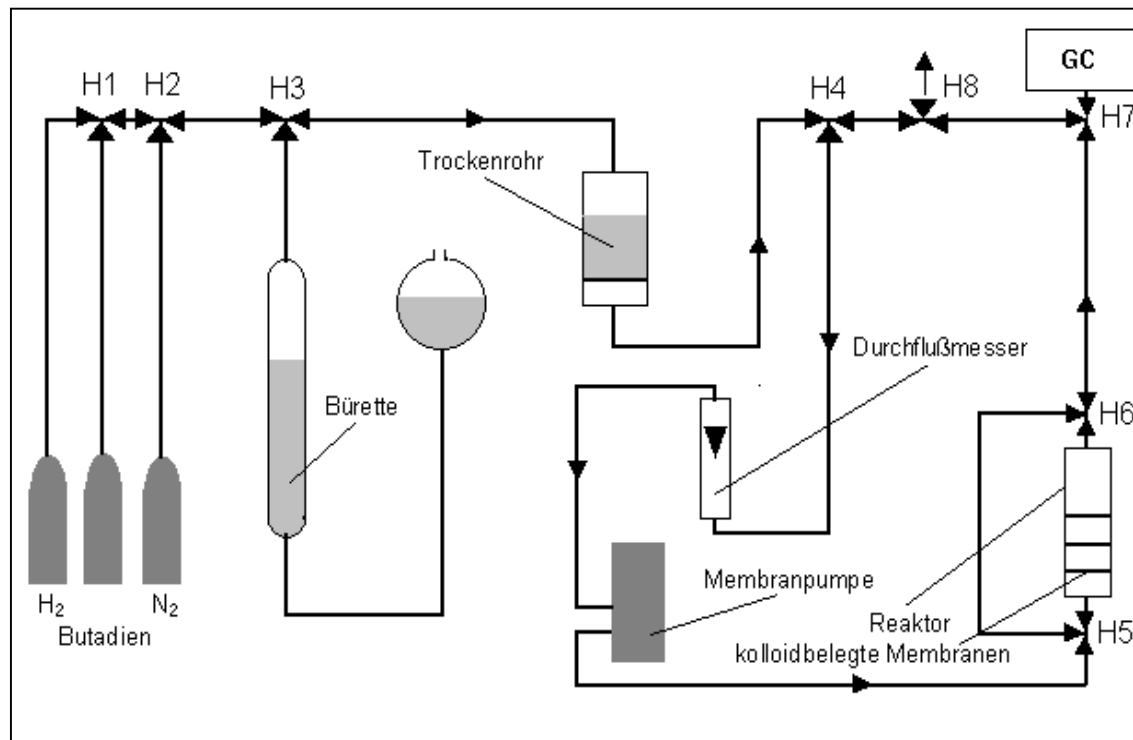


Abbildung 7-3: Schematische Skizze der zur heterogenen Gasphasenkatalyse verwendeten Apparatur

Bevor die Gase in den Reaktor strömten, wurden sie auf die gewünschte Reaktionstemperatur vorgewärmt. Dies geschah durch ein fünf Meter langes Heizband der Firma Horst Laborgeräte GmbH, welches man um die gesamte Apparatur wickelte. In die Apparatur war ein NiCrNi-Thermoelement der Firma Rössel Messtechnik eingebaut, welches mit einer Regeleinheit verbunden war, die die Reaktionstemperatur konstant hielt.

Der Reaktor bestand aus einem Edelstahlrohr mit einem Innendurchmesser von 21 mm. Als Dichtungen wurden Silikonringe verwendet. Diese Silikonringe waren bis 250 °C temperaturstabil. Den Reaktor durchströmte das Reaktionsgemisch über den Gaseintritt. Danach strömte es durch den Membrankatalysator, der zur mechanischen Stabilisierung auf einer Glasfritte (D_0) lag. Die Membran wurde durch eine Metallfeder und einen Stempel, der an seiner unteren Seite einen Silikonring trug, welcher das Durchströmen der

Reaktanden an der Reaktorwand verhindert, auf die Glasfritte gedrückt. Der Reaktordeckel, in welchem sich das Gasaustrittsrohr befand, wurde über eine Gewindestange mit dem Reaktorboden gasdicht verschraubt. Abbildung 7-4 zeigt eine Skizze des verwendeten Reaktors.

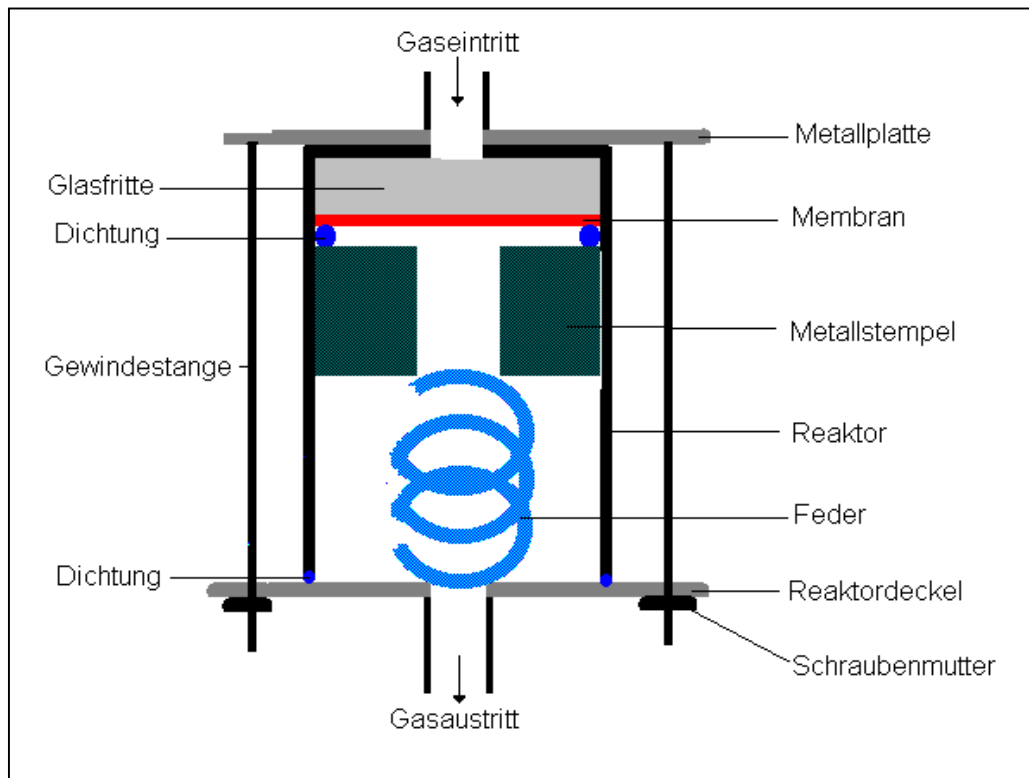


Abbildung 7-4: Skizze des zur heterogenen Gasphasenkatalyse benutzten Reaktors

Der Reaktor, das Rotameter und die Membranpumpe waren durch hochverdichtete PTFE – Schläuche der Firma Reichelt Chemietechnik GmbH + Co. verbunden. Diese Schläuche zeichnen sich durch eine hohe Gasdichtigkeit und eine Temperaturstabilität bis 260 °C aus.

Das aus dem Reaktor austretende Gas wurde diskontinuierlich an der Probenentnahmestelle mit einer gasdichten 500 µl Spritze der Firma Syringe Care and Maintenance entnommen und mittels Gaschromatographie analysiert.

7.6 GC – Messungen

Alle gaschromatographischen Untersuchungen wurden mit einem Gerät der Firma Shimadzu GC – 8A durchgeführt. Dazu entnahm man aus der Apparatur 7-3 mittels einer gasdichten Spritze 250 µl Gas an der Probenentnahmestelle. Um zu vermeiden, dass Luft mit ins GC gelangte, drückte man kurz vor dem Injizieren des Gasgemisches in den Injektor 50 µl Gas aus der Spritze. Erst dann wurde das Gas in das GC eingespritzt.

Zur Trennung der bei der Hydrierung verwendeten Edukte, sowie der entstandenen Produkte wurde das Gas durch eine drei Meter lange Sebaconitrilsäule und anschließend über eine 1,5 Meter lange β,β' -Oxidipropionsäurenitrilsäule geleitet. Die Säulentemperatur betrug dabei 40 °C. Als Trägergas diente Stickstoff. Der Gasdruck betrug 1 bar. Die Trennung der Gase der Abgaskatalyse und der Oxidation von Kohlenmonoxid erreichte man durch eine drei Meter lange mit einem Divinylbenzolpolymer gepackte Säule *HayeSep DB 100/120 mesh* der Firma MACHEREY – NAGEL. Die Säulentemperatur betrug dabei 30 °C. Als Trägergas wurde Helium unter einem Druck von 4 bar verwendet.

7.7 AFM-Untersuchungen

Alle AFM-Untersuchungen wurden an einem Nanoscope 3 der Firma DIGITAL INSTRUMENTS durchgeführt. Um die Probenoberfläche zu glätten, wurden die Membranen ionenstrahlgeätzt. Zu diesem Zweck verwendete man das Gerät der Firma GATAN *Pips – 691*.

7.8 TEM – Messungen und Probenvorbereitung

Die transmissionselektronenmikroskopischen (TEM) Aufnahmen wurden von 100 nm breiten Membranschnittstücken erstellt. Dazu bettete man die zu untersuchende Membran in eine flüssige Kunststoffmasse ein, die nach dem Aushärten einen schneidbaren Block bildete, der die Membran im Inneren trug. Mit Hilfe eines Ultramicrotoms *Leica Ultracu UCT* konnten Dünnschnitte

7 Allgemeine Versuchsbeschreibung

(100 nm), mit einem Messer *Diatome Ultra 45°* unter einem Schnittwinkel von 6 °, senkrecht zur Membranoberfläche angefertigt werden.

Die transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen der Membran-Katalysatoren erfolgten an einem Gerät der Firma PHILLIPS, dem *CM200FEG* mit Super Twin Linse.

8 Liste der verwendeten Abkürzungen

A	präexponentieller Faktor
AAMSi	N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl-methyldimethoxysilan
ads	adsorbiert
AFM	Atomic Force Microscopy
A_p	Porenfläche
BET	Brunauer, Emmett, Teller
c	Konzentration
ca.	circa
d_p	Porendurchmesser
E_A	Aktivierungsenergie
g	Gas
GC	Gaschromatograph
Gew.	Gewicht
IR	infrarot
λ	Luftzahl
m	medium
min	Minute
ν	Frequenz, Valenzschwingung
n_{Butadien}	Stoffmenge an Butadien
n_E°	Stoffmenge des Eduktes zu Beginn der Reaktion
n_i	Produktstoffmenge
n_{Me}	Metallstoffmenge
n_p°	Stoffmenge des Produktes zu Beginn der Reaktion

8 Liste der verwendeten Abkürzungen

$n_{\text{Wasserstoff}}$	Stoffmenge an Wasserstoff
PdDDSiMe(OMe)_2	Palladium-(dimethylbenzylamin)-[bis(diphenylphosphino)-propylamin]-dimethoxymethylsilan
Phen*	1,10-Phenantrolin-4,7-Bis(diphenyl-4-sulfonsäure)
PPh_3	Triphenylphosphan
PTFE	Polytetrafluorethan
R	Allgemeine Gaskonstante
σ	Stromdichte
s	strong
S_p	Selektivität
STM	Scanning Tunneling Microscopy
sym	symmetrisch
T	Temperatur
t	Zeit
TEM	Transmission Electron Microscopy
TOF	Turn Over Frequency
TPPTS	m-Triphenylphosphantrisulfonsäure
VE	vollentsalzt
Vol.	Volumen
w	weak

9 Literaturverzeichnis

- [1] G. Schmid, *Clusters and Colloids, From Theory to Applications*, VCH, Weinheim 1994
- [2] G. A. Ozin, *Nanochemistry: Synthesis in Diminishing Dimensions*, Adv. Mater., 1992, 10, 612
- [3] T. Sato, D. Braun, B. F. G. Johnson, *Nucleation and growth of nano-gold colloidal lattices*, Chem. Commun., 1997, 1007
- [4] T. Sato, D. G. Hasko, H. Ahmed, *Nanoscale colloidal particles: Monolayer organization and patterning*, J. Vac. Sci. Technol., 1997, 15, 45
- [5] E. Corcoran, *Trends in der Materialforschung*, Spekt. Wissensch., 1991, 76
- [6] G. Schmid, M. Bäumle, I. Heim, M. Kröll, F. Müller, T. Sawitowski, *Properties of Large Metal and Semiconductor Clusters in View of Future Applications*, J. Clust. Sci., 1999, 10, 223
- [7] C. L. Bowles, G. A. Ozin, *Self-Assembling Frameworks: Beyond Microporous Oxides*, Adv. Mater., 1996, 8, 13
- [8] U. Simon, *Charge Transport in Nanoparticle Arrangements*, Adv. Mater., 1998, 10, 1487
- [9] A. Ziehfrend, U. Simon, W. F. Meier, *Oxygen ion conductivity of platinum impregnated stabilized zirconia in bulk microporous materials*, Adv. Mater., 1996, 8, 424

- [10] J. C. Hulteen, C. R. Martin, *A general template-based method for the preparation of nanomaterials*, J. Mater. Chem., 1997, 7, 1075
- [11] G. Hornyak, M. Kröll, R. Pugin, T. Sawitowski, G. Schmid, J. O. Bovin, G. Karlsson, H. Hofmeister, S. Hopfe, *Gold Clusters and Colloids in Alumina Nanotubes*, Chem. Eur. J., 1997, 3, 1951
- [12] T. Hanaoka, A. Heilmann, M. Kröll, H.-P. Kormann, T. Sawitowski, G. Schmid, P. Jutzi, A. Klipp, U. Kreibig, R. Neuendorf, *Alumina Membranes – Templates for Novel Nanocomposites*, Appl. Organm. Chem., 1998, 12, 367
- [13] P. Braunstein, H.-P. Kormann, W. Meyer-Zaika, R. Pugin, G. Schmid, *Strategies for the Anchoring of Metal Complexes, Clusters, and Colloids Inside Nanoporous Alumina Membranes*, Chem. Eur. J., 2000, 6/24, 4637
- [14] A. Ullman, *Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers*, Chem. Rev., 1996, 96, 1534
- [15] S. Peschel, *Herstellung und rastersondenmikroskopische Untersuchung von Monolagen ligandstabilisierter Übergangsmetallcluster und – Kolloide*, Dissertation, Essen 1997
- [16] G. Schmid, S. Peschel, T. Sawitowski, *Two-Dimensional Arrangements of Gold Clusters and Gold Colloids on Various Surfaces*, Anorg. Chem., 1997, 623, 719
- [17] G. Schmid, M. Bäumle, N. Beyer, *Geordnete zweidimensionale Monolagen von Au₅₅-Clustern*, Angew. Chem., 2000, 112, 187
- [18] B. C. Gates, *Supported Metal Clusters: Synthesis, Structure, and Catalysis*, Chem. Rev., 1995, 95, 511

- [19] G. A. Ozin, S. A. Mitchell, *Ligandenfreie Metallcluster*, Angew. Chem., 1983, 95, 706
- [20] L. N. Lewis, *Chemical Catalysis by Colloids and Clusters*, Chem. Rev., 1993, 93, 2693 – 2730
- [21] G. Schmid, *Large Clusters and Colloids. Metals in Embryonic State*, Chem. Rev., 1992, 92, 1709
- [22] G. Schmid, S. Emde, V. Maihack, W. Meyer-Zaika, St. Peschel, *Synthesis and catalytic properties of large ligand stabilized palladium clusters*, J. Mol. Catal. A, 1996, 107, 95
- [23] C. B. Lebrilla, W. F. Maier, *CH Activation on Platinum, a mechanistic study*, J. Am. Chem. Soc., 1986, 108, 1606 – 1616
- [24] W. F. Maier, *Reaktionsmechanismen in der heterogenen Katalyse*, Angew. Chem., 1989, 101, 135
- [25] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold*, Discuss. Farad. Soc., 1951, 11, 55
- [26] A. Lehnert, *Synthese von Übergangsmetallkolloiden und ihre Stabilisierung durch niedermolekulare Komplexbildner*, Dissertation, Univ. Essen, 1991
- [27] G. Schmid, A. Lehnert, *Die Komplexierung von Goldkolloiden*, Ang. Chem., 1989, 101, 773
- [28] V. P. Menon, C. R. Martin, *Fabrication and Evaluation of Nanoelectrode Ensembles*, Analyt. Chem., 1995, 67, 1920

- [29] S. Kawai, I. Ishiguro, *Recording Characteristics of Anodic Oxide Films on Aluminium Containing Electrodeposited Ferromagnetic Metals and Alloys*, J. Electrochem. Soc. : Electrochem. Sci. Technol., 1976, 123, 1047
- [30] L. C. A. van den Oetelaar, O. W. Nooij, S. Oerlemans, A. W. Denier van der Gon, H. H. Brongersma, *Surface Segregation in Supported Pd – Pt Nanoclusters and Alloys*, J. Phys. Chem., 1998, 102, 3445
- [31] E. F. Meyer, R. L. Burwell, *The Reaction between Deuterium and 1-Butyne, 1,2-Butadiene, and 1,3-Butadiene on Palladium-on-Alumina Catalysts*, J. Am. Chem. Soc., 1963, 85, 2881
- [32] B. J. Joice, J. J. Rooney, P. B. Wells, G. R. Wilson, *Nature and Reactivity of intermediates in Hydrogenation of Buta-1,3-Diene catalyzed by Palladium-Gold Alloys*, Discuss. Faraday Soc., 1966, 41, 223
- [33] J. N. Nudel, B. S. Umansky, R. O. Piagentini, E. A. Lombardo, *Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene over LaCoO₃ Perovskite*, J. Catal., 1984, 89, 362
- [34] C. M. Pradier, Y Berthier, *Hydrogenation of Olefins on Platin*, J. Catal., 1991, 129, 356
- [35] S. D Jackson et al., *Supported Metal Catalysts : Preparation, Characterization, and Function*, J. Catal., 1996, 162, 10
- [36] A. C. Krauth, G. H. Bernstein, E. E. Wolf, *Novel Microfabricated Pd-Au / SiO₂ bimetallic model catalysts for the hydrogenation of 1,3-butadiene*, Catal. Lett., 1997, 45, 177
- [37] M. Nonnenmann, *Neue Metallträger für Abgaskatalysatoren mit erhöhter Aktivität und innerem Strömungsausgleich*, ATZ, 1989, 91, 185

- [38] C.A. Foss Jr., G.L. Hornyak, J.A. Stockert, C.R. Martin, *Template-Synthesized Nanoscopic Gold Particles: Optical Spectra and the Effects of Particle Size and Shape*, J. Phys. Chem., 1994, 98: 2963
- [39] C.A. Foss Jr., G.L. Hornyak, J.A. Stockert, C.R. Martin, *Optically transparent nanometal composite membranes, optisch transparente Nanometall-Verbundmembranen*, Adv. Mater., 1993, 5: 135
- [40] C.A. Foss Jr., G.L. Hornyak, J.A. Stockert, C.R. Martin, *Optical Properties of Composite Membranes Containing Arrays of Nanoscopic Gold Cylinders*, J. Phys. Chem., 1992, 96: 7497
- [41] J.P. O'Sullivan, G.C. Wood, *The Morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium*, Proc. Roy. Soc. Lond., 1970, A317: 511
- [42] T. Sawitowski, *Synthese und Charakterisierung Poröser Aluminiumoxid-Filme*, Diplomarbeit, Univ. GH Essen, 1996
- [43] R.C. Furneaux, W.R. Rigby, A.P. Davidson, *The Formation of controlled-porosity membranes from anodically oxidized aluminium*, Nature, 1989, 332: 147
- [44] M.M. Lohrengel, *Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: high-field regime*, Mat. Sci. Eng., 1993, R11: 243
- [45] V.P. Parkhutik, V.I. Shershulsky, *Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium*, Appl. Phys. , 1992, 25: 1258
- [46] O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele, *Self-Organized Formation of Hexagonal Pore Arrays in Anodic Alumina*, Appl. Phys. Lett., 1998, 72/10, 1173

- [47] J. Randon, P.P. Madolovich, A.N. Goviadinov, R. Paterson, *Computer Simulation of Inorganic Membrane Morphology Part 3: Anodic Alumina Films and Membranes*, J. Coll. Interf. Sci., 1995, 169, 335
- [48] G.L. Hornyak, S. Peschel, T. Sawitowski, G. Schmid, *TEM, STM and AFM as Tools to Study Clusters and Colloids*, Micron, 1998, 29, 183
- [49] G. Neubert, *Ein neuer Mikroskoptyp : AFM*, Phys. i .u. Zeit, 1988, 4,112
- [50] D.Sarid, V. Elings, *Review of scanning force microscopy*, J. Vac. Sci. Technol., 1991, B9 (2), 431
- [51] D. Rugar, P. Hansma, *Atomic Force Microscopy*, Phys. Today, 1990, 8, 23
- [52] D. Tomanek, G. Overney, H. Miyazaki, S.D. Mahanti, *Theory for the Atomic Force Microscopy of Deformable Surfaces*, A. Phys. Soc., 1989, 63, 876
- [53] F.F. Abraham, I.P. Batra, *Effect of Tip Profile on Atomic Force Microscopy Images : A Model Study*, A. Phys. Soc., 1988, 60 , 1314
- [54] W. Martiessen, *Physik-Nobelpreis 1986: Raster-Tunnel-Mikroskopie*, Phys. Bl., 1986, 42 , 369
- [55] H. Neddermeyer, *Rastertunnelmikroskopie an reinen und adsorbatbedeckten Oberflächen*, Chem. i. u. Zeit, 1992, 26 , 18
- [56] G. Binning, C. Gerber, E. Stoll, T. R. Albrecht, C. F. Quate, *Atomic-resolution with Atomic Force Microscope*, Europhys. Lett., 1987, 3, 1281
- [57] T. Sawitowski, *Neue Nanokomposite*, Dissertation, Essen 1999

- [58] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, *Chemische Reaktionstechnik*, Thieme -Verlag, Stuttgart 1987
- [59] G. Poncelet, P. Grange, P. A. Jacobs, *Preparation of Catalysts*, Elsevier, Amsterdam 1983
- [60] E. Fitzer, W. Fritz, *Technische Chemie*, Springer - Verlag, Berlin 1989
- [61] J.J. Rooney, *The Molecular Basis of Heterogeneous Catalysis*, J. Mol.Catal., 1985, 31, 147
- [62] J. M. Cogen, W. F. Maier, *Hydrocarbon Adsorption on Rhodium: A Search for Reactive Intermediates*, Langmuir, 1987,v3n5, 830
- [63] M. Boudart, *Heterogeneous Catalysis of Metals*, J. Mol. Catal., 1985, 30, 27
- [64] J. G. Ulan, W. F. Maier, *Rational Design of a Heterogeneous Pd Catalyst for the Selective Hydrogenation of Alkynes*, J. Org. Chem., 1987, 52, 3132
- [65] B. Poelsema, L. S. Braun, K. Lenz, L. K. Verheij, G. Comsa, *On the Origin of the Low-Temperature H₂ Desorption from Pt (111)*, Surf. Sci, 1986, 171, 395
- [66] H. Conrad, G. Ertl, E. E. Latta, *Adsorption of Hydrogen on Palladium Single Crystal Surfaces*, Surf. Sci., 1974, 41, 435
- [67] M. Boudart, *Turnover Rates in Heterogenous Catalysis*, Chem. Rev., 1995, 95, 661
- [68] Y. Okamoto, K. Fukino, T. Imanaka, S. Terinischi, *Surface State and Catalytic Activity and Selectivity of Nickel Catalysts in Hydrogenation Reactions*, J. Catal., 1982, 74, 173

- [69] K. C. Grabar, K. J. Allison, B. E. Baker, R. M. Bright, K. R. Braun, R. G. Freeman, A. P. Fox, C. D. Keating, M. D. Musick, M. J. Natan, *Two-Dimensional Arrays of Colloidal Gold Particles*, J. Am. Chem. Soc., 1996, 12, 2353
- [70] K. C. Grabar, P. C. Schmith, M. D. Musick, J. A. Davis, D. G. Walter, M. A. Jackson, A. P. Guthrie, M. J. Natan, *Kinetic Control of Spacing in Au Colloid-Based Surfaces*, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 1148
- [71] Y. V. S. Rao, D. E. de Vos, T. Bein, P. A. Jacobs, *Practical heterogenisation of an active manganese triazacylononane epoxidation catalyst via surface glycidation*, Chem. Commun., 1997, 355
- [72] T. Hanaoka, H.-P. Kormann, M. Kröll, T. Sawitowski, G. Schmid, *Three – Dimensional Assemblies of Gold Colloids in Nanoporous Alumina Membranes*, Eur. J. Inorg. Chem., 1998, 807
- [73] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme – Verlag, Stuttgart 1987
- [74] S. Nakamura, M. Saito, L. F. Huang, M. Miyagi, K. Wada, *Infrared Optical Constants of ANODIC Alumina Films*, Jpn. J. Appl. Phys., 1992, 31, 3589
- [75] S. Emde, *Sieben- und achtschalige Palladiumcluster in der heterogenen Gasphasenkatalyse*, Dissertation, Essen 1995
- [76] V. Maihack, *Synthese ligandstabilisierter Palladiumcluster und deren Verwendung in Hydrierreaktionen*, Dissertation, Essen 1996
- [77] J. R. Anderson, M. Boudart, *Catalysis, Science and Technology*, Springer-Verlag, Berlin 1987
- [78] H. Hess, *DSC-Untersuchungen an großen Übergangsmetallclustern*, Dissertation, Essen 1994

- [79] Ald. Chem. Comp., *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, 1975
- [80] Public Law 91 – 604, *Clean Air Act Amendment 1970*, CFR 35/219/II, USA – Federal Register, 1972, 37, Nr. 221, Teil II, 24250
- [81] J. Robbins, *Autocatalysts*, Mater. Edge, 1988, 6, 17
- [82] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Environmental Catalysis*, Wiley – VCH, Weinheim 1999
- [83] E. Koberstein, *Katalysatoren zur Reinigung von Abgasen*, Chem. i. u. Zeit, 1984, 18, 37
- [84] N. Metz, *Personenwagen – Abgasemissionen im Spurenbereich*, ATZ, 1984, 86, 425
- [85] H. Klingenberg, K.-H. Neumann, *Überprüfung der Abgasemissionen des Einzelfahrzeugs in Kundenhand – ein unlösbares Problem?*, ATZ, 1984, 86, 13
- [86] R. L. Bradow, F. D. Stump, *Unregulated Emissions from Three Way Catalyst Cars*, SAE – Paper 770369, 1977
- [87] R. Schwarz, B. Blaich, *Autoelektrik, Autoelektronik am Ottomotor / Bosch*, VDI – Verlag, Düsseldorf 1994
- [88] H. Müller, K. Wenzlawski, *Vergleichsmessungen zum Kraftstoffverbrauch an einem Ottomotor mit Einspritz- und Vergaserausrüstung im instationären und stationären Betrieb*, VDI – Verlag, Düsseldorf 1980
- [89] K. C. Taylor, *Catalytic Science Technology*, Springer – Verlag, Berlin 1984
- [90] E. Koberstein, *Wie Wirksam sind Katalysatoren?*, Umwelt, 1987, 10, 432

- [91] N. Anyadike, *Tighter standards to boost PGM usage*, Met. Bull. Month., 1996, 306, 17
- [92] F. C. M. J. M. van Delft, B. E. Nieuwenhuys, J. Siera, R. M. Wolf, *Composition and Properties of Platinum – Rhodium Alloy Surfaces*, ISIJ Intern. 1989, 29, 550
- [93] H. A. C. M. Hendrickx, B. E. Nieuwenhuys, *Surface Structure effects in the adsorption and desorption of nitric oxide on rhodium*, Surf. Sci., 1986, 175, 185
- [94] R. J. Gorte, L. D. Schmidt, J. L. Gland, *Binding states and decomposition of NO on single crystal planes of Pt*, Surf. Sci., 1981, 109, 367
- [95] R. I. Masel, *An Experimental Test of Various Models of the Site for Nitric Oxide Reduction on Platinum*, Catal. Rev. Sci. Eng., 1986, 28, 335
- [96] P. Leerkamp, R. M. Wolf, B. E. Nieuwenhuys, *Nitric Oxide dissociation and reduction with hydrogen on platinum surfaces*, J. Phys. Paris, 1988, 48 C-6, 227
- [97] R. Walawalker, *Palladium takes the fast lane*, Met. Bull. Moth., 2000, 350, 30
- [98] B. E. Nieuwenhuys, Surf. Sci., *Adsorption and reactions of CO, NO, HC and O₂ on group VIII metal surfaces*, 1983, 126, 307
- [99] Persönliche Mitteilung von K. – H. Thiemann (Daimler – Benz AG, Stuttgart) an Prof. Dr. G. Schmid (Univ. Essen), Sep. 2000
- [100] J. Eley, *Two Metallic Winners in the Autocat Race*, Met. Bull. Month., 1995, 295, 46

- [101] J. Abthoff, H. D. Schuster, C. Noller, *Concept of Catalytic Exhaust Emission Control for Europe*, SAE 880319
- [102] R. Stahlhut, *Synthese von ligandstabilisierten Rhodium-Kolloiden*, Diplomarbeit, Essen 1997
- [103] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin 1985
- [104] G. J. Hutchings, A. A. Mirzae, M. R. H. Siddiaui, S. H. Taylor, R. W. Joyner, *Effect of Preparation conditions on the catalytic performance of copper magneseoxide catalysts for CO oxidation*, Appl. Catal., 1998, 166, 143
- [105] D. Thompson, *New Advances in Gold Catalysis*, Consultant to World gold Council and Technical Editor, Gold Bull., Newlands, The Village, Whitchurch Hill, Reading, RG8 7PN
- [106] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet, B. Delmon, *Low-Temperature Oxidation of Co over Gold Supported on TiO_2 , $\alpha-Fe_2O_3$, and Co_3O_4* , J. Catal., 1993, 144, 175
- [107] S. D. Gardner, G. B. Hoflund, B. T. Upchurch, D. R. Schreyer, E. J. Kielin, J. Schryer, *Comparison of the Performance Characteristics of Pt/SnO_x and Au/MnO_x Catalysts for Low-Temperature Co Oxidation*, J. Catal., 1991, 129, 114
- [108] M. Haruta, *Size- and support- dependency in the catalysis of gold*, Catal. Today, 1997, 36, 153
- [109] S. Tsubota, A. Chiorino, M. Haruta, F. Boccuzzi, *FTIR-Study of CO Oxidation and Scrambling at Room Temperature over Gold Supported on ZnO and TiO_2* , J. Phys. Chem., 1996, 100, 3625

- [110] M. A. Bollinger, M. A. Vannice, *A kinetic and DRIFTS study of low-Temperature carbon monoxide oxidation over Au-TiO₂ catalysts*, Appl. Catal., 1996, 8, 417
- [111] A. Knell, P. Barnickel, A. Baiker, A. Wokaun, *CO Oxidation over Au/ZrO₂ Catalysts: Activity, Deactivation Behavior, and Reaction Mechanism*, J. Catal., 1992, 137, 306
- [112] G. C. Bond, *Principles of catalysis*, The Chemical Society, 1972
- [113] F. Gasparri, M. Giovannoli, D. Misiti, G. Natile, G. Palmieri, *Gold(III) catalyzed Oxidation of Sulfides to Sulfoxides by Nitric Acid under Phase-Transfer conditions*, Tetrahedron, 1983, 39, 3181
- [114] F. Gasparri, M. Giovannoli, D. Misiti, G. Natile, G. Palmieri, *Selective and regiospecific Oxidation of Dithiaalkanes in a Gold(III) catalyzed Phase-Transfer Process*, Tetrahedron, 1984, 40, 165
- [115] J. W. A. Sachtler, M. A. Van Hove, J. P. Biberian, G. A. Somorjai, *Enhanced reactivity of ordered monolayers of gold on Pt(100) and platinum on Au(100) single crystal surfaces*, Phys. Rev. Lett., 1980, 45, 1601
- [116] M. Haruta, T. Kobayashi, S. Tsubota, S. Ueda, *Mechanistic Studies of CO Oxidation on Highly Dispersed Gold Catalysts for Use in Room-Temperature Air Purification*, Stud. Surf. Sci. Catal., 1993, 75, 2657
- [117] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *Gold Catalysts Prepared by Coprecipitation for Low-Temperature Oxidation of Hydrogen and of Carbon Monoxide*, J. Catal., 1989, 115, 301
- [118] A. M. Visco, A. Donato, C. Milone, S. Galvagno, *Catalytic oxidation of carbon monoxide over Au / Fe₂O₃ preparations*, React. Kin. Catal. Lett., 1997, 61, 219

- [119] F. E. Wagner, S. Galvagno, C. Milone, A. M. Visco, L. Stivano, S. Calogero, *Mössbauer characterisation of gold/iron oxide catalysts*, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1997, 93, 3403
- [120] Y. M. Kang, B. Z. Wan, *Gold and iron supported on Y-typ zeolite for carbon monoxide oxidation*, Catal. Today, 1997, 35, 379
- [121] G. Schmid, H. Hess, *Differenz-Raster-Kalorimetrische-Untersuchungen an großen Übergangsmetallclustern*, Anorg. Allgem. Chem., 1995, 621, 1147
- [122] M. E. Lin, R. Reifenberger, R. P. Andres, *Field-emission spectrum of a nanometer-size supported gold Clusters: theory and experiment*, Phys. Rev. B, 1992, 23, 15490
- [123] M. E. Lin, R. Reifenberger, A. Ramachandra, R. P. Andres, *Size-dependent field-emission spectra from nanometer-size supported gold clusters*, Phys. Rev. B, 1992, 23, 15498
- [124] T. Castro, R. Reifenberger, E. Choi, R. P. Andres, *Size-dependent melting temperature of individual nanometer-sized metallic clusters*, Phys. Rev. B, 1990, 13, 8548
- [125] P. Buffat, J.-P. Borel, *Size Effect on the Melting Temperature of Gold Particles*, Phys. Rev. A, 1976, 13, 2287
- [126] H. Mühlpfordt, *The preparation of colloidal gold particles using tannic acid as an additional reducing agent*, Exper., 1982, 38, 1127
- [127] G. Schmid, A. Lehnert, *Die Komplexierung von Goldkolloiden*, Ang. Chem., 1989, 101, 773

10 Liste der Publikationen

T. Hanaoka, A. Heilmann, M. Kröll, H.-P. Kormann, T. Sawitowski, G. Schmid
P. Jutzi, A. Klipp, U. Kreibitz, R. Neuendorf, *Alumina Membranes – Templates
for Novel Nanocomposites*, Appl. Organm. Chem., 1998, 12, 367 – 373

T. Hanaoka, H.-P. Kormann, M. Kröll, T. Sawitowski, G. Schmid, *Three
Dimensional Assemblies of Gold Colloids in Nanoporous Alumina Membranes*,
Eur. J. Inorg. Chem., 1998, 807 – 812

P. Braunstein, H.-P. Kormann, W. Meyer-Zaika, R. Pugin, G. Schmid,
*Strategies for the Anchoring of Metal Complexes, Clusters, and Colloids
Inside Nanoporous Alumina Membranes*, Chem. Eur. J., 2000, 6/24,
4637 – 4646

LEBENS LAUF

Name: Hans-Peter K o r m a n n

Geburtsdatum: 17. August 1966

Geburtsort: Bottrop

Wohnort: Kopfstraße 16
45356 Essen

Tel: 0201/665840

Schulausbildung	1972 - 1976 1976 - 1982	Grundschule Konradschule in Bottrop Gustav-Heinemann Realschule in Bottrop
Berufsausbildung	1982 - 1986 1986	Ausbildung zum Chemielaboranten bei der Bergbau-Forschung in Essen Abschluss der Ausbildung zum Chemielaboranten vor der IHK Dortmund
Weiterführende Schulausbildung	Febr. 1986 - Febr. 1987 Febr. 1987	Besuch der Fachoberschule der Technik in Essen Schule-West Erwerb der Fachhochschulreife
Berufstätigkeit	Mai 1987 - Juni 1987	Tätigkeit als Chemielaborant bei der Ruhrchemie in Oberhausen-Holten
Wehrdienstzeit	Juli 1987 - Sept. 1988	Wehrdienst als Soldat im Grundwehrdienst bei der 1./FLARAKBTL 35 in Doeberden
Studium	Okt. 1988 Juli 1991 März 1997 April 1997 - Okt. 1997	Immatrikulation im Fachbereich Chemie an der Universität-GHS Essen Diplom-Vorprüfung Diplom Hauptprüfung Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen
Promotion	Dez. 1997 – Juli 2001	Promotion am Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen